

# **INFLUENCIA DE ESTÉRILES DE CARBÓN ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS DE BAJO CONTENIDO EN CLÍNKER: DURABILIDAD FRENTE A AGENTES AGRESIVOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Laura Caneda Martínez**

Directores

**Moisés Frías Rojas**

**M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas**

Tutora

**Rosario García Giménez**

Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de  
Geología y Geoquímica

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja

**Madrid, 2020**

## Agradecimientos

Como bien sabe todo aquel dedicado al mundo de la investigación, la realización de una tesis doctoral es una tarea larga, compleja, e incluso a veces angustiada y desesperante... pero nunca solitaria. Son muchas las personas que han estado involucradas en la elaboración de esta tesis, y es por ello que debo comenzar dedicándoles unas líneas de agradecimiento.

En primer lugar, como no podría ser de otra forma, debo dar las gracias al Dr. Moisés Frías y a la Dra. M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas del IETcc-CSIC por haberme invitado a formar parte de su grupo de investigación "Reciclado de Materiales", y darme la oportunidad de desarrollar este trabajo en él, brindándome todo su apoyo y generosidad a lo largo de estos años.

He de agradecer igualmente a los trabajadores del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja y, en particular, a los miembros del Departamento de Materiales, la cálida acogida que me brindaron a mi llegada y el haber estado dispuestos desde entonces a echarme una mano siempre que lo he necesitado. No obstante, es de justicia destacar algunos nombres: Maite Vázquez, gran conversadora y mejor compañera; Pascual Palancar, quien, junto con José Antonio Sánchez en estos últimos tiempos, me ha prestado literalmente su fuerza para llevar a cabo este trabajo; o la Dra. Ana Guerrero, siempre dispuesta a ofrecerme socorro. Asimismo, me gustaría expresar mi gratitud al Dr. Javier Sánchez y a los restantes miembros del grupo de Corrosión de Armaduras y Seguridad Estructural, pues sin su ayuda no habría sido posible desarrollar gran parte de esta tesis.

Pero mis agradecimientos van más allá de los muros del Instituto Eduardo Torroja. Gracias al Dr. César Medina, quien ha sido un apoyo constante para mí desde el primer día. También a la Dra. Rosario García, la Dra. Raquel Vigil, la Dra. Sagrario Martínez, el Dr. Íñigo Vegas y Marina Casas, por toda su ayuda a lo largo de este proyecto.

Gracias al Ministerio de Economía y Competitividad y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (MINECO/FEDER) por la financiación del proyecto en el que se engloba esta tesis [BIA-2015-65558-C3-1,2,3-R], así como al Subprograma Estatal de Formación y al Fondo Social Europeo por la concesión del contrato predoctoral bajo el cual se ha llevado a cabo [BES-2016-078454]. Gracias también a la Sociedad Anónima Hullera Vasco-Leonesa, a Sika (Madrid) y al IECA por el apoyo recibido.

Sin olvidarme, claro está, de aquellas personas en otras latitudes. Mi más sincero agradecimiento al Dr. Wolfgang Kunther, por darme la oportunidad de trabajar con él en la Technical University of Denmark durante tres meses, y por guiarme a través del mundo del cálculo termodinámico ofreciéndome siempre la mejor de sus sonrisas, acompañada de una buena taza de té. Gracias a Hoang Nguyen, por su contagiosa pasión por la investigación...y la cocina vietnamita. Y, por supuesto, gracias al Dr. Julián Mejía, por alegrar mis primeros meses en Madrid con su exotismo y humor colombiano.

Por último, gracias a todos los que habéis sido imprescindibles para mí durante esta etapa pero no habéis encontrado vuestro nombre en los párrafos anteriores. Porque sé que sobran las palabras.

## Resumen

La explotación de las minas de carbón lleva asociada la extracción de grandes volúmenes de materiales de base arcillosa, generados durante los procesos de extracción y lavado del mineral. Estas arcillas son tratadas habitualmente como un residuo, siendo común su gestión mediante su depósito en vertederos, lo cual genera graves problemas medioambientales y sociales en el entorno de las minas. La industria del cemento constituye una gran oportunidad para el aprovechamiento de estos residuos, ya que, tras ser activados térmicamente, poseen propiedades prometedoras como adiciones puzolánicas para la sustitución del clínker. El reciclaje de los residuos del carbón mediante este mecanismo supondría una alternativa acorde con los fundamentos de la Economía Circular y los Objetivos Ambientales de Desarrollo Sostenible que beneficiaría a ambos sectores, pues constituiría un modo de gestión más ecológico para el residuo en las minas, por una parte, y contribuiría por otro lado a hacer frente a la escasez actual de puzolanas tradicionales, las cuales son clave para la disminución de la huella medioambiental del sector cementero, así como para la reducción de costes y la mejora de las propiedades técnicas de los cementos.

Actualmente, el conocimiento de las propiedades de los cementos elaborados con residuo de carbón activado (RCA) es limitado, especialmente en lo que respecta a sus propiedades durables. Por ello, en esta tesis se aborda el estudio de cementos binarios elaborados con RCA en niveles de sustitución del 20 % (RCA-20) y del 50 % (RCA-50), en materia de durabilidad. Para ello se estudian inicialmente algunas de las propiedades fundamentales del RCA y los cementos derivados, para a continuación centrarse en su comportamiento frente a agentes agresivos, incluyendo el dióxido de carbono y los iones cloruro y sulfato.

El estudio del residuo de carbón reveló que este presenta una naturaleza silicoaluminosa, estando constituido por caolinita en un contenido moderado (14 %), además de otros minerales como cuarzo, mica o calcita. Tras su activación térmica a 600 °C durante dos horas, la caolinita se transforma en metacaolinita dando lugar a un producto con propiedades puzolánicas. Se ha comprobado que su actividad puzolánica es elevada, e incluso comparable al metacaolín de alta pureza, a partir de la capacidad de fijación de cal en un sistema puzolana /Ca(OH)<sub>2</sub>.

El efecto de la adición de RCA en los productos de hidratación de los cementos se detectó fundamentalmente en forma de una disminución de la cantidad de portlandita y un incremento en la presencia de aluminatos cálcicos de tipo monocarboaluminato y hemicarboaluminato, que se acentúa al incrementar el porcentaje de sustitución. En cuanto a las propiedades en estado fresco, se ha observado una reducción de la trabajabilidad de pastas y morteros con la adición de cantidades crecientes de puzolana, así como una aceleración del fraguado en los cementos RCA-50. No obstante, ambos cementos RCA-20 y RCA-50 cumplen con los requisitos físicos establecidos en la norma europea para cementos EN 197-1. Por otro lado, las resistencias mecánicas en los morteros RCA-20 y RCA-50 se ven reducidas, alcanzando descensos de un 10

---

% y un 40 %, respectivamente, con respecto al mortero OPC a 28 días de curado por inmersión en agua a temperatura ambiente.

En cuanto a las propiedades de transporte de agua de los morteros elaborados con puzolana RCA, se ha observado que el tamaño de los poros y su conectividad se ven reducidos con la incorporación del residuo, especialmente para los morteros RCA-50, exhibiendo al mismo tiempo un mayor volumen total de poros. Como consecuencia, se pudo comprobar que la densidad aparente de los morteros derivados de los cementos binarios se reduce y la absorción total de agua, así como la penetración de agua bajo presión, aumenta, especialmente en los morteros RCA-50. Por el contrario, la velocidad de absorción de agua por capilaridad disminuye en los morteros RCA-20 en un 24 % con respecto a los morteros OPC, mientras que los morteros RCA-50 muestran una velocidad equivalente a la de la referencia. En cuanto a la retracción por secado, son los morteros OPC y RCA-20 los que se comportan de forma similar, observándose las mayores retracciones en los morteros RCA-50.

La capacidad de difusión de iones cloruro a través de los morteros RCA-20 y RCA-50 experimenta grandes reducciones en comparación con los morteros OPC, que llegan a ser cercanas a un orden de magnitud en el caso de los morteros RCA-50. Esto se produce por la capacidad de captación de iones cloruros por parte de los aluminatos cálcicos y por el incremento en la complejidad de la red porosa, siendo el primer aspecto más relevante en el caso de los morteros RCA-20, mientras que el segundo presenta una mayor contribución para los morteros RCA-50. Sin embargo, el contenido crítico de cloruros requerido para iniciar la corrosión de las armaduras embebidas en estos morteros se reduce dramáticamente con la adición de RCA, como consecuencia de su menor reserva alcalina. Teniendo en cuenta ambos aspectos, se ha comprobado que los morteros que contienen RCA presentan una mayor protección a la corrosión inducida por iones cloruro, que resulta más efectiva en los morteros RCA-20.

Por el contrario, la reducción en la reserva alcalina provoca una mayor susceptibilidad a la carbonatación de los materiales derivados de los cementos binarios. Aunque este efecto es poco significativo en las matrices de los cementos RCA-20, para los cementos RCA-50 el incremento es notable, observándose claramente que el proceso en estos materiales produce, no solo la carbonatación de la portlandita, sino también de otras fases cálcicas como los geles C-S-H o la etringita.

Por último, las pastas de tipo RCA-20 y RCA-50 presentan comportamientos contrapuestos bajo la acción de iones sulfato. Las pastas RCA-20 experimentan daños de mayor gravedad que los observados en las pastas OPC como consecuencia de la exposición, mientras que las pastas RCA-50 muestran las mejores resistencias al ataque por sulfatos, aunque presentan signos de deterioro a edades más cortas que las pastas OPC. Este hecho se relaciona, por una parte, con las características de la microestructura de las pastas, que en el caso de las pastas RCA-50 fomenta la formación de cristales en los poros de menor tamaño al inicio de la exposición,

conduciendo a la aparición de fisuras. No obstante, por otro lado, la baja disponibilidad de calcio y la abundancia de fases de tipo carboaluminato en las pastas RCA-50 favorecen el mantenimiento de bajos niveles de supersaturación con respecto a la precipitación de etringita, lo que explica su mejor resistencia al ataque por sulfatos a largo plazo. Por el contrario, el mayor refinamiento de los poros de las pastas RCA-20 con respecto a las pastas OPC y los altos contenidos de aluminio y calcio en estas conducen a un mayor grado de deterioro a altos tiempos de exposición con respecto al resto de cementos bajo estudio.

Los resultados obtenidos en esta tesis indican que el uso de RCA como puzolana en un nivel de sustitución del 20 % da lugar a cementos con características prometedoras, al ser estas similares - o en ocasiones superiores - a las del cemento OPC, aunque no resultan adecuados para su empleo en ambientes ricos en sulfatos. Por el contrario, la adición de RCA en altos niveles de sustitución (50 %) origina cambios significativos en las propiedades del cemento, de forma que su empleo podrá ser beneficioso o perjudicial en función del tipo de ambiente y aplicación prevista.

## Abstract

The exploitation of coal mines involves the extraction of large volumes of clay-based materials, which are generated during the extraction and purification of the mineral. These clays are usually managed as a waste product and are commonly disposed of in landfills, creating serious environmental and social problems in the surroundings of the mines. The cement industry represents a great opportunity for the use of this waste, since it holds promising properties as pozzolanic addition for the replacement of clinker after being thermally activated. The recycling of coal mining waste via this mechanism would represent an alternative in line with the Circular Economy principles, as well as with the Sustainable Development Goals, that would benefit both sectors, as it would constitute a more environmentally friendly way of waste management in the coal mines, and would contribute to addressing the current shortage of traditional pozzolans, which are instrumental in mitigating the environmental footprint of the cement sector, as well as in reducing costs and improving the technical properties of cements.

The current knowledge of the properties of cements produced with activated coal waste (RCA) is limited, particularly when it comes to their durability. Therefore, this thesis explores the study of binary cements made with RCA at 20% (RCA-20) and 50% (RCA-50) substitution levels, focusing on the assessment of their durability. To this end, some of the fundamental properties of RCA and the resulting blended cements are initially studied, to then approach the evaluation of their behaviour under aggressive environments, including those rich in carbon dioxide and chloride and sulphate ions.

The characterization of the coal mining waste revealed that it presents a silicoaluminous nature, containing a moderate kaolinite content (14 %), in addition to other minerals such as quartz, mica or calcite. After thermal activation at 600 °C for two hours, the kaolinite is transformed into metakaolinite, which provides pozzolanic properties to the waste. It was confirmed that its pozzolanic activity is high, and even comparable to that of highly pure metakaolinite, according to its aptitude for lime fixation in a pozzolan/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  system.

The effect of the addition of RCA on the hydration of the cements is mainly shown as a decrease in the amount of portlandite and an increase in the presence of calcium aluminates, which manifest as monocarboaluminates and hemicarboaluminates, being this effect accentuated with increasing substitution levels. Regarding the fresh properties, a reduction in the workability of pastes and mortars is observed with the addition of increasing amounts of pozzolan, as well as an acceleration of the setting times in RCA-50 cements. However, both RCA-20 and RCA-50 cements comply with the physical requirements established in the European standard EN 197-1. On the other hand, the mechanical strength is reduced in the RCA-20 and RCA-50 blended cements, reaching decreases of 10 % and 40 %, respectively, with respect to the OPC mortar after being cured for 28 days by water immersion at room temperature.

---

With regard to the water transport properties of mortars made with RCA as pozzolan, it has been observed that pore size and connectivity are reduced with the incorporation of the waste, especially for RCA-50 mortars, although they exhibit a greater total volume of pores. Consequently, it has been found that the bulk density of mortars derived from binary cements is reduced, and the total water absorption, as well as the water penetration under pressure, increases, especially for RCA-50 mortars. In contrast, capillary absorption rate decreases in RCA-20 mortars by 24 % compared to OPC mortars, while the rate in RCA-50 mortars is equivalent to that of the reference. In terms of drying shrinkage, OPC and RCA-20 mortars behave in a similar way, with the highest shrinkage occurring in RCA-50 mortars.

Chloride ion diffusion coefficients are significantly lower in RCA-20 and RCA-50 mortars with respect to that of OPC mortars, resulting in reductions close to an order of magnitude in the case of RCA-50 mortars. This is due to chloride ion capture by calcium aluminates and to the increase in the complexity of the pore network, the first aspect being more relevant in the case of RCA-20 mortars, while the second presents a greater contribution for RCA-50 mortars. However, the critical chloride content required to initiate the corrosion of the reinforcements embedded in these mortars is dramatically reduced with the addition of RCA, as a result of the reduction in the alkaline reserve. Considering both aspects, it has been found that mortars containing RCA have greater protection against chloride-induced corrosion, being more effective for RCA-20 mortars.

In contrast, the reduction in the alkaline reserve makes RCA-blended cements more susceptible to carbonation. Although this effect is not very significant in the matrices derived from RCA-20 cements, for RCA-50 cements the increase is noteworthy, as the process in these materials produces not only the carbonation of portlandite, but also of other calcium-bearing phases such as C-S-H gels or ettringite.

Lastly, RCA-20 and RCA-50 pastes show opposing behaviour under the influence of sulphate ions. RCA-20 pastes experience more severe damage than OPC pastes as a result of the exposure, while RCA-50 pastes exhibit the best resistance to sulphate attack, although they show signs of deterioration at shorter ages than OPC pastes. This fact is related, firstly, to the characteristics of the microstructure of the pastes, which in the case of RCA-50 pastes promotes the formation of crystals in the smaller pores at the beginning of exposure, leading to cracking. However, on the other hand, the low availability of calcium and the abundance of carboaluminate phases in RCA-50 pastes favour the conservation of low supersaturation levels with respect to ettringite precipitation, which explains their superior resistance to sulphate attack in the long term. Conversely, the greater pore refinement of RCA-20 pastes with respect to OPC pastes, and the high aluminium and calcium contents in these pastes lead to greater deterioration at longer exposure times compared to the rest of the cements under study.

The results obtained in this thesis indicate that the use of RCA as pozzolan at a 20% substitution level gives rise to cements with promising characteristics, as these are similar - or sometimes superior - to those of OPC cement, although they are not suitable for their use in sulphate-rich environments. In contrast, the addition of RCA at high replacement levels (50 %) causes significant changes to the properties of the blended cement, and therefore its use may be beneficial or harmful depending on the type of exposition and intended application.



## Prefacio

Esta Tesis Doctoral se presenta como un compendio de publicaciones que recogen los resultados más relevantes de las investigaciones llevadas a cabo durante su desarrollo. Dichas publicaciones se listan a continuación, identificándose cada una de ellas por un número romano, al cual se hará referencia a lo largo de la tesis.

Listado de publicaciones:

- I. M. Frías, **L. Caneda-Martínez**, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina, *Future eco-efficient cements prepared with kaolinite-based industrial wastes*, Reference Module in Material Science and Materials Engineering. Encyclopedia of Sustainable Materials. Volume 2, Elsevier, 2020: pp. 398-404.
- II. M. Frías, **L. Caneda-Martínez**, R. García, R. Vigil de la Villa, S. Martínez-Ramírez, L. Fernández-Carrasco, I. Vegas, M.I. Sanchez De Rojas, *Coal mining waste: an alternative for the design of metakaolinite-based eco-efficient cements*, en: International Conference on construction research. Architecture, Engineering, Concrete proceedings, Madrid, Spain, 2018: pp. 233–240.
- III. **L. Caneda-Martínez**, C. Medina, M.I. Sánchez de Rojas, M. Frías, *Water transport in binary eco-cements containing coal mining waste*, Cement and Concrete Composites 104 (2019) (Artículo JCR, Q1).
- IV. **L. Caneda-Martínez**, M. Frías, C. Medina, M.I. Sánchez de Rojas, N. Rebolledo, J. Sánchez, *Evaluation of chloride transport in blended cement mortars containing coal mining waste*, Construction and Building Materials 190 (2018) 200–210 (Artículo JCR, Q1).
- V. **L. Caneda-Martínez**, J. Sánchez, C. Medina, M. Isabel Sánchez de Rojas, J. Torres, M. Frías, *Reuse of coal mining waste to lengthen the service life of cementitious matrices*, Cement and Concrete Composites 99 (2019) 72–79 (Artículo JCR, Q1).
- VI. M. Frías, L. García, **L. Caneda-Martínez**, M.I. Sánchez de Rojas, R. García, R. Vigil, I. Vegas, S. Martínez-Ramírez, *Binary cements with high coal waste contents: Properties and behaviour against CO<sub>2</sub>*, en: Non-Conventional Materials and Technologies. Materials Research Proceedings 7, Mérida, México. 2018: pp. 560–568.
- VII. **L. Caneda-Martínez**, W. Kunther, C. Medina, M.I. Sánchez de Rojas, M. Frías, *Understanding sulphate resistance of coal mining waste blended cements through thermodynamic modelling*, (Artículo en preparación, Cement and Concrete Composites).

La memoria de esta tesis se estructura de la siguiente forma:

---

El **Capítulo 1** recoge la introducción de la tesis, en la que se explica la motivación de la misma y el estado actual del arte en el ámbito de interés, así como el marco teórico en el que se desarrollan las publicaciones que componen la tesis.

El **Capítulo 2** expone los objetivos que se persiguen en la tesis.

El **Capítulo 3** resume las características de los materiales comunes empleados en las publicaciones que componen la tesis y describe brevemente los métodos empleados.

El **Capítulo 4** consta de un resumen de los resultados obtenidos, con su correspondiente discusión.

El **Capítulo 5** constituye una compilación de las conclusiones generales extraíbles de las publicaciones que conforman la tesis.

En el **Capítulo 6** se describen las futuras líneas de investigación derivadas de esta tesis.

Cabe destacar que, debido al formato de compendio de publicaciones, la presente memoria se expone como una síntesis de los resultados más relevantes recogidos en ellas. Por lo tanto, los detalles de la investigación se deben consultar en las publicaciones expuestas anteriormente, las cuales se recogen en el **Anexo I**.

## Abreviaturas

<b>a/c</b>	Relación agua/cemento
<b>ACN</b>	Agua de consistencia normal
<b>Be</b>	Belita
<b>Ca</b>	Calcita
<b>Cl<sub>crit</sub></b>	Contenido crítico de cloruros
<b>CV</b>	Cenizas volantes
<b>D<sub>ap</sub></b>	Coeficiente de difusión aparente
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>E</b>	Expansión
<b>Et</b>	Etringita
<b>F</b>	Ferrita
<b>FRX</b>	Fluorescencia de rayos X
<b>Fs</b>	Sal de Friedel
<b>HAP</b>	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
<b>Hc</b>	Hemicarboaluminato
<b>HS</b>	Humo de sílice
<b>Ht</b>	Hidrotalcita
<b>i<sub>corr</sub></b>	Densidad de corriente
<b>IF</b>	Inicio de fraguado
<b>K</b>	Caolinita
<b>M</b>	Mica
<b>MC</b>	Metacaolín
<b>Mc</b>	Monocarboaluminato
<b>Ms</b>	Monosulfoaluminato
<b>OPC</b>	Cemento Portland Ordinario
<b>p</b>	Presión
<b>P</b>	Portlandita
<b>P<sub>corr</sub></b>	Profundidad de corrosión
<b>PIM</b>	Porosimetría de intrusión de mercurio
<b>PPC</b>	Pérdida por calcinación
<b>Q</b>	Cuarzo

---

<b>R</b>	Rutilo
<b>RC</b>	Residuo de carbón
<b>RCA</b>	Residuo de carbón activado
<b>SI</b>	Índice de saturación
<b>St</b>	Strätlingita
<b>T</b>	Temperatura
<b>t</b>	Tiempo
<b>t<sub>corr</sub></b>	Tiempo de inicio de corrosión
<b>TG</b>	Termogravimetría
<b>ti</b>	Tiempo de iniciación
<b>UE</b>	Unión Europea
<b>WBCSD</b>	World Business Council for Sustainable Development
<b><math>\alpha</math></b>	Factor de picadura
<b>vm</b>	Volumen molar

## Índice

Resumen.....	i
Abstract .....	v
Prefacio .....	ix
Abreviaturas .....	xi
1. Capítulo I: Introducción.....	1
1.1. El cambio hacia la Economía Circular .....	1
1.2. El papel del cemento en la Economía Circular .....	4
1.3. Adiciones minerales al cemento .....	9
1.4. El residuo de carbón como adición mineral de base caolinita.....	14
1.5. Efecto de las adiciones minerales en las propiedades del cemento: incremento de la durabilidad .....	18
2. Capítulo II: Objetivos .....	27
3. Capítulo III: Materiales y métodos .....	29
3.1. Materiales .....	29
3.2. Métodos .....	31
4. Capítulo IV: Resumen de resultados y discusión.....	37
4.1. Aptitud del residuo de carbón activado como puzolana y propiedades físico-mecánicas fundamentales de los eco-cementos binarios derivados.....	37
4.2. Transporte de agua e indicadores indirectos de durabilidad .....	41
4.3. Difusión de iones cloruro y efecto sobre la corrosión de armaduras .....	45
4.4. Comportamiento frente a la acción de la carbonatación .....	52
4.5. Resistencia al ataque por sulfatos .....	58
5. Capítulo V: Conclusiones .....	65
6. Capítulo VI: Líneas de investigación futura .....	73
Bibliografía .....	75
Anexo I: Publicaciones.....	93

## 1. Introducción

### 1.1. El cambio hacia la Economía Circular

El desarrollo sostenible es indudablemente uno de los grandes desafíos para el progreso de la sociedad en el siglo XXI. Actualmente, la población mundial se encuentra en torno a los 8000 millones de habitantes, y las últimas previsiones vaticinan que este número alcanzará un valor medio de 11000 millones a finales de siglo [1]. Dicho crecimiento poblacional viene acompañado de un importante incremento en la demanda de alimentos, energía, vivienda o infraestructuras, lo que supone una mayor explotación de los recursos naturales de nuestro ya esquilmo planeta. Esta situación resulta aún más alarmante si consideramos que, mientras que en las últimas décadas el crecimiento demográfico ha seguido una tendencia aproximadamente lineal, el consumo de materias primas parece estar inclinándose hacia una evolución exponencial, tal y como muestra la Figura 1.1. De esta forma, desde el año 2000 se ha percibido un aumento aproximado del 70% en el consumo de recursos materiales, a pesar de que el incremento poblacional en este rango de tiempo se encuentra en torno al 20% [1,2]. El fomento de la cultura del consumismo o el auge de la clase media en las nuevas economías emergentes, son algunas de las causas detrás de esta situación.

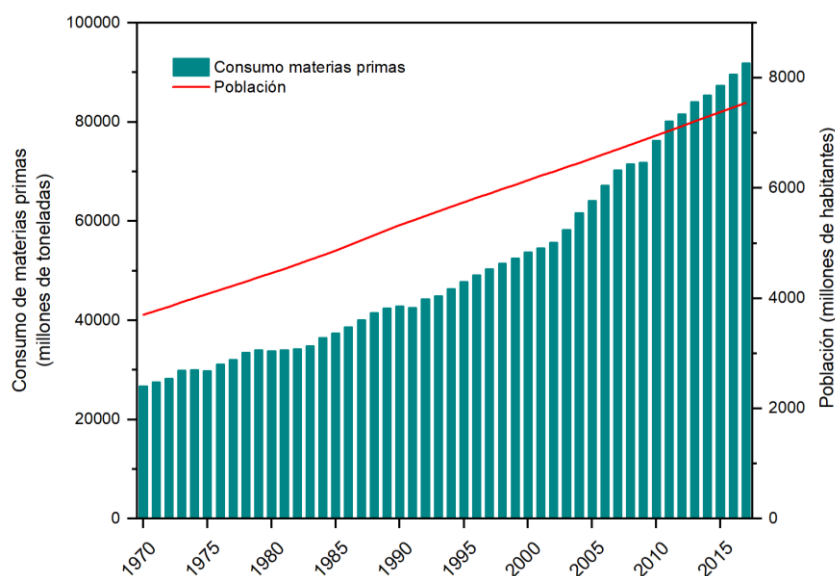


Figura 1.1. Crecimiento poblacional y consumo de materias primas experimentado a nivel global desde 1970.

Fuentes: [1,2].

No obstante, y sin perjuicio de lo anterior, las tendencias actuales identifican nuestro modelo económico actual como la raíz del problema. Dicho modelo se basa en una estructura lineal de la producción, que se fundamenta en la extracción de recursos, su posterior transformación en bienes y servicios, y en el deshecho de los residuos asociados al proceso. Es decir, es un esquema de producción asentado en la creencia tradicional de que las materias primas naturales son inagotables y en que la capacidad de nuestro planeta para absorber los residuos generados es ilimitada. Los actuales y de sobra conocidos efectos dañinos de la

actividad humana sobre el medioambiente (contaminación atmosférica, acidificación de los océanos, cambio climático, pérdida de la biodiversidad, etc.) han puesto de manifiesto la falsedad de esta creencia. A la vista de estos efectos catastróficos, los cuales se están traduciendo en graves problemas sociales y económicos, resulta evidente que el cambio hacia nuevas formas de producción es una necesidad urgente. Es a partir de esta necesidad donde surge el concepto de Economía Circular.

A diferencia de la economía lineal, la Economía Circular plantea un modelo alternativo de producción fundamentado en el respeto a los límites del planeta y en una gestión eficiente y sostenible de los recursos. Es, por tanto, un modelo económico regenerador, basado en el uso de energías renovables y que busca aprovechar al máximo la utilidad de materiales y productos, suprimiendo el concepto de “fin de vida útil” para sustituirlo por otros como el de reutilización, reciclaje o recuperación. Por tanto, su aplicación daría lugar a una reducción en el consumo y la extracción de materias primas naturales, a un considerable ahorro energético y a la minimización del impacto ambiental en cuanto a emisiones, extracción de recursos y, especialmente, generación de residuos [3,4].

Siendo consciente de estas ventajas, la Unión Europea ha apostado por la implantación de este modelo de producción, lo cual se ha visto reflejado en la elaboración del Plan de Acción de la UE para la Economía Circular presentado en 2015 por la Comisión Europea [5], que establece un paquete de medidas orientadas a la transición económica hacia un nuevo esquema circular. Sin duda, su implantación implica un gran paso hacia una Europa más verde, y está en consonancia con el Marco Global para el Desarrollo Sostenible, siguiendo diversos de los objetivos establecidos por las Naciones Unidas en la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible [6], y facilitando el cumplimiento del Acuerdo de París en materia de emisiones y cambio climático [7]. Sin embargo, los beneficios de la Economía Circular para Europa van más allá del ámbito medioambiental. La minimización de la dependencia de Europa de importaciones, la reducción de costes, el incremento de la productividad de los recursos y el estímulo a la innovación fomentarían el desarrollo económico e incrementarían la capacidad competitiva de la industria europea. Asimismo, se promovería la creación de empleo a todos los niveles, favoreciendo con ello la integración social. La Economía Circular supone, en definitiva, una herramienta clave para el progreso de la sociedad europea [8,9].

Es importante resaltar que en el contexto de la Economía Circular los residuos toman un papel protagonista y su revalorización se convierte en una prioridad. Los últimos datos publicados por Eurostat (2016) [10], indican que en los Estados miembros de la UE se generan anualmente aproximadamente 2500 millones de toneladas de residuos, es decir, 5 toneladas por habitante. La media europea de revalorización de estos residuos es del 53 %, ya sea mediante su reciclaje (38 %), su reutilización como relleno (10 %) o en operaciones de valorización energética (5 %). El volumen restante tiene como destino principal el desecho en vertederos y, en menor medida, la incineración sin valorización energética. Esto supone que

más de mil millones de toneladas de residuos son descartados anualmente en la Unión Europea, con la consecuente pérdida de recursos y materiales. Igualmente, es necesario tener en cuenta la ocupación de los terrenos y la potencial contaminación del aire, las aguas y los suelos en las zonas en las que se producen los vertidos, o la emisión de agentes contaminantes a la atmósfera en el caso del tratamiento por incineración.

No obstante, este volumen de residuos que se consideran actualmente una amenaza para su entorno, en el marco de la Economía Circular puede llegar a convertirse en una nueva fuente de oportunidades. En este aspecto, resulta interesante analizar la distribución de las actividades de las que proceden. De acuerdo con la Figura 1.2, la minería y la construcción son los sectores que generan un mayor volumen de residuos, siendo en conjunto responsables del 62% del volumen total generado en la UE [10]. Análogamente, la mayor demanda de materias primas por parte de los Estados miembros se centra con diferencia en las procedentes de las actividades extractivas de minerales, particularmente en aquellas cuyo uso está destinado al sector de la construcción [2]. Ante estos datos, resulta natural concluir que son estas las actividades económicas con mayor potencial de aplicación de los principios de la Economía Circular, y en las que sería de esperar un mayor nivel de impacto, más si se tiene en cuenta que la minería y la construcción son industrias caracterizadas por lo tradicional de sus métodos y, por tanto, con mayor espacio para la innovación [11].

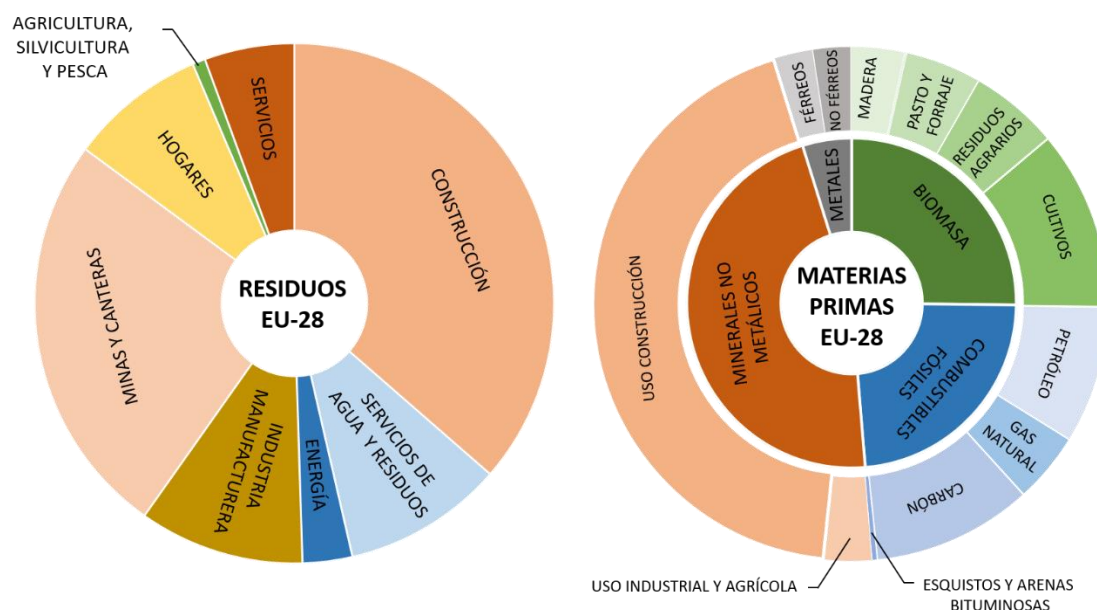


Figura 1.2. Generación de residuos por actividad económica (izquierda) y consumo de materias primas por tipología (derecha) en los Estados miembros de la Unión Europea. Fuentes:[2,10].

El material de construcción por excelencia y uno de los que mayores recursos minerales requiere es el hormigón, cuyo uso duplica al del conjunto de los materiales de construcción restantes [12,13]. Es, de hecho, el producto más consumido del planeta después del agua y son pocos los que cuestionan su papel decisivo como material constructivo en el futuro [14,15]. Es por ello que el éxito de la adaptación de la industria de la minería y la construcción a un nuevo



modelo de producción circular resulta inverosímil sin incluir al hormigón y, en consecuencia, a su componente fundamental: el cemento.

## 1.2. El papel del cemento en la Economía Circular

### Proceso de fabricación del cemento

Para poder comprender la posición de la industria cementera en el marco ambiental actual y la aplicabilidad de la Economía Circular al sector es necesario conocer las singularidades del método de fabricación del cemento. Tal y como muestra la Figura 1.3, el proceso comienza con la preparación de las materias primas minerales, en las cuales el óxido de calcio - generalmente aportado en forma de caliza - es el óxido predominante, seguido de óxido de silicio y, en menor medida, de óxidos de aluminio y hierro, procedentes de arcillas y correctores minerales. Tras ser procesadas adecuadamente, las materias primas se precalientan mientras discurren a lo largo de una torre de alimentación que tiene como destino el horno de clinkerización. Este es el corazón de la fábrica, en donde se produce la descomposición de los minerales de partida y su recombinación mediante complejas reacciones químicas, lo cual da lugar a una mezcla compuesta mayormente por silicatos y aluminatos cálcicos que recibe el nombre de clínker. Para que este proceso tenga lugar, el horno debe alcanzar temperaturas en torno a 1450 °C, para lo que cuenta con una llama en el extremo opuesto a la alimentación que debe ser alimentada continuamente con combustibles pétreos y/o alternativos. Finalmente, el clínker se enfría a la salida del horno y se procede a su molienda y mezcla con yeso y otros constituyentes minoritarios, dando lugar al denominado cemento Portland [16–18].

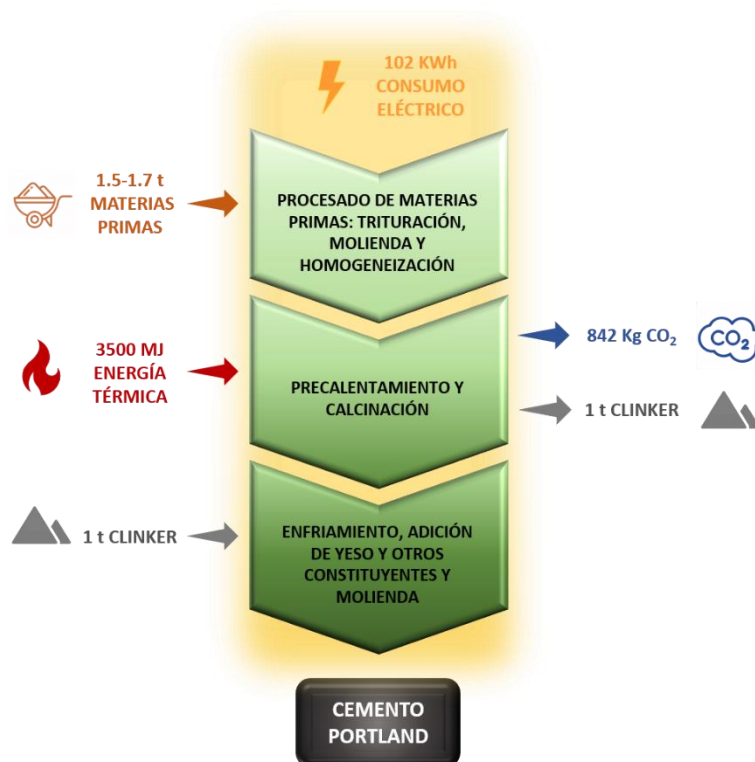


Figura 1.3. Esquema de fabricación del cemento y flujo de materia y energía. Fuentes:[19–22].

La elaboración del cemento es, por tanto, una actividad caracterizada por una alta exigencia energética y por un intenso consumo de materias primas (ver Figura 1.3). La causa radica, en primer lugar, en las altas temperaturas requeridas por el proceso, que son responsables del elevado consumo de energía térmica y, por consiguiente, de un inmenso gasto en combustibles. Asimismo, a estas temperaturas se produce la descomposición de las calizas, las cuales suponen el grueso de las materias primas minerales, perdiéndose el 44 % de su masa en forma de  $\text{CO}_2$  y absorbiendo gran cantidad de energía en el proceso. La combinación de la descarbonatación de las calizas y la quema de combustibles derivan además en importantes emisiones de gases de efecto invernadero, mayormente  $\text{CO}_2$ . Este hecho está considerado como una de las mayores problemáticas asociadas a la fabricación del cemento Portland.

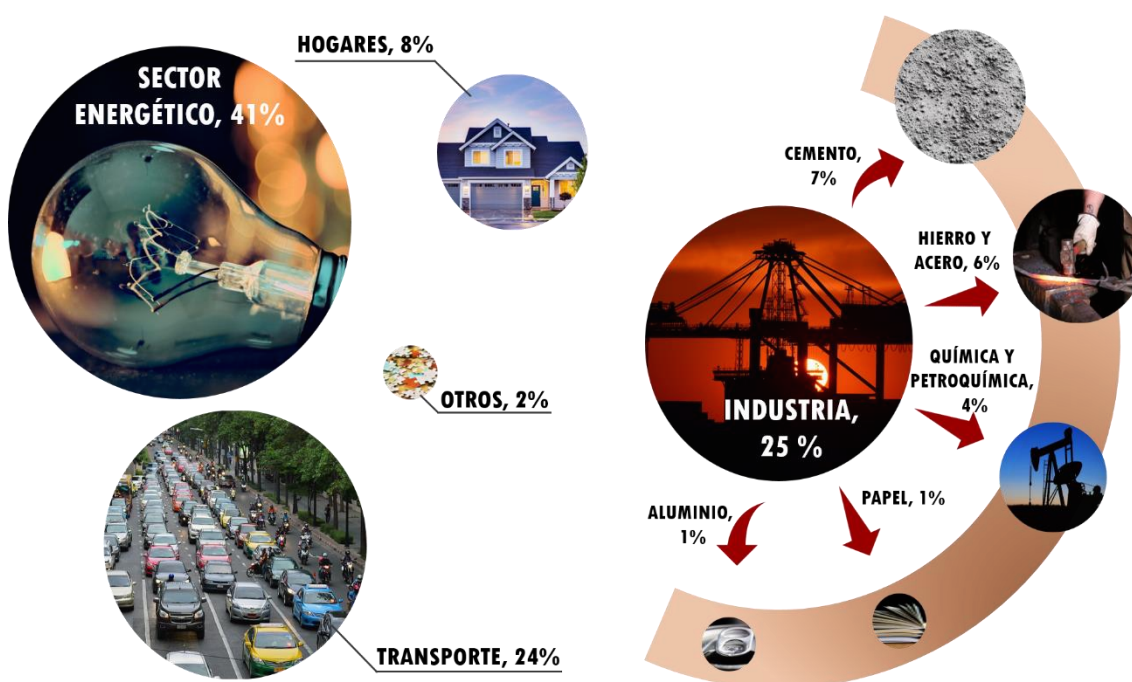


Figura 1.4. Distribución de las fuentes de emisiones antropogénicas de  $\text{CO}_2$ . Fuente:[23].

De acuerdo con los últimos datos proporcionados por el WBCSD (World Business Council for Sustainable Development), el valor medio de emisiones de  $\text{CO}_2$  por tonelada de clínker producido asciende a 842 kg [22]. Si bien este valor puede parecer desmedido, lo cierto es que resulta relativamente pequeño si se compara con la huella de carbono de otros materiales de construcción de uso habitual, como por ejemplo el acero, cuya fabricación genera más del triple de emisiones por tonelada que el cemento [24,25]. A pesar de ello, aproximadamente un 25 % del volumen de  $\text{CO}_2$  originado en la industria puede atribuirse al sector cementero, lo que supone un 7 % del total de las emisiones antropogénicas de  $\text{CO}_2$  (ver Figura 1.4) [26]. Son, por tanto, las altas cantidades consumidas de cemento las causantes de la destacada posición de las compañías cementeras en el marco global de emisiones, las cuales ascienden actualmente a 4100 millones de toneladas anuales [27] y para las que se espera que sigan incrementándose en las próximas décadas, derivando en un impacto ambiental inaceptable para el futuro [14,28]. Ante este escenario, las políticas en materia de lucha contra el cambio climático, encabezadas

por el Acuerdo de París [7], no pueden ignorar el papel desempeñado por el sector cementero, al que se le requieren exigentes medidas para disminuir sus niveles de contaminación atmosférica.

En resumen, el elevado volumen de producción de cemento tiene un gran impacto a nivel global sobre la explotación de recursos materiales, el consumo de combustibles fósiles y la emisión de gases de efecto invernadero. Afortunadamente, la Economía Circular es capaz de hacer frente al conjunto de estos tres problemas.

### Aplicación de la Economía Circular al sector del cemento y hormigón

Si bien el concepto de Economía Circular suele atribuirse al siglo XXI, la industria del cemento y hormigón lleva décadas familiarizada con sus principios. Quizás por motivaciones distintas a la protección del medioambiente (reducción de costes, mejoras técnicas, carencia de combustibles fósiles, etc.), el sector comenzó a finales del siglo XIX a forjar una relación simbiótica con otras compañías generadoras de residuos, dando lugar a ventajas evidentes para ambos sectores e, indirectamente, beneficiando a la sociedad y al medioambiente [29,30]. Podría decirse, entonces, que el sector cementero es una de las industrias pioneras en la aplicación de la Economía Circular y uno de los ejemplos más exitosos de incremento combinado de desarrollo económico y sostenibilidad.

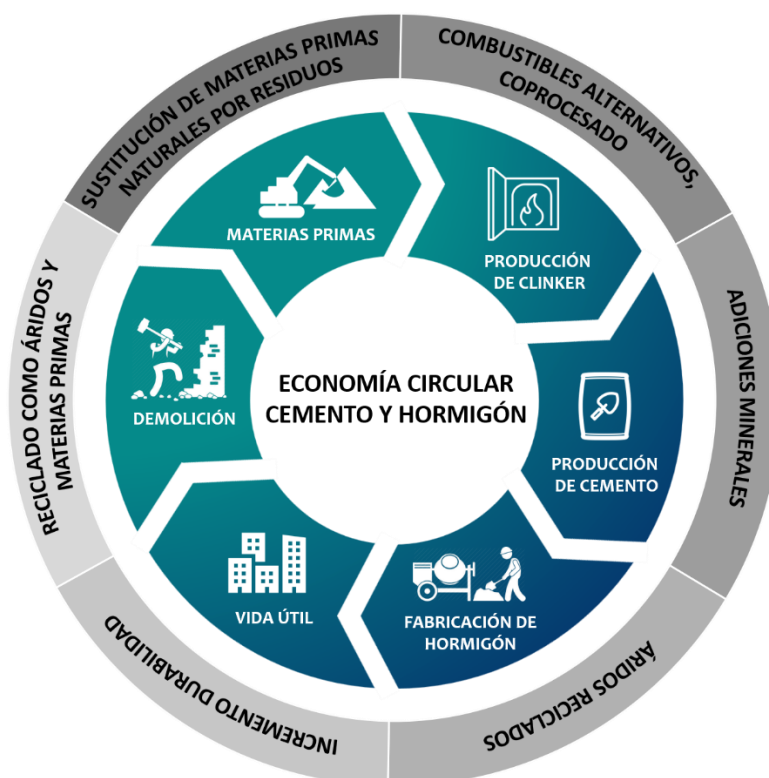


Figura 1.5. Aplicación de los principios de la Economía Circular al ciclo de vida del cemento.

La Figura 1.5 resume las posibilidades de actuación de la Economía Circular en la industria del cemento y hormigón, en donde se puede comprobar que son múltiples y variadas, además de aplicables a todas las etapas de la vida útil del material [31,32]:

- a. **Materias primas:** las materias primas naturales (arcillas y calizas) pueden ser sustituidas por materias primas secundarias procedentes de residuos ricos en calcio, silicio, aluminio y/o hierro. Ejemplos de estas pueden ser los residuos de construcción y demolición, suelos contaminados, cenizas volantes procedentes de las centrales termoeléctricas de carbón o escorias obtenidas en la fabricación del acero o el aluminio. Mediante el uso de residuos en esta etapa se reduce la necesidad explotación de canteras y depósitos naturales con la consiguiente reducción del impacto ambiental y paisajístico en su entorno. En este aspecto, resultan de especial interés los subproductos ricos en calcio que carezcan de carbonatos en su composición ya que pueden reemplazar a las calizas en la mezcla del crudo y, con ello, reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>.
- b. **Producción del clínker:** la aplicación de la Economía Circular durante el proceso de clinkerización se aborda fundamentalmente mediante la sustitución de los combustibles fósiles tradicionales (carbón, coque de petróleo, etc.) por combustibles alternativos compuestos por residuos procedentes de otras actividades. Los desechos susceptibles de ser revalorizados con este fin abarcan un amplio espectro que va desde residuos de origen fósil (aceites y disolventes usados, plásticos o pinturas) hasta diversas clases de biomasa (vegetal o animal), pasando por todo tipo de materiales descartados por otros sectores como los neumáticos y otros restos de vehículos fuera de uso, lodos industriales o las fracciones no reciclables de residuos municipales. Las principales ventajas del uso de combustibles alternativos son sus menores emisiones de CO<sub>2</sub>, especialmente en el caso de la biomasa puesto que se considera que posee un balance neutro de CO<sub>2</sub>, y la reducción de la dependencia del sector de los combustibles fósiles primarios. Además, aquellos residuos que contengan una fracción inorgánica pueden reutilizarse con un doble objetivo de combustible y materia prima en el caso en que sus cenizas contengan elementos valiosos para la producción del clínker, disminuyendo así la necesidad de materias primas naturales. Esto se conoce como coprocesado.
- c. **Producción del cemento:** algunos materiales, denominados adiciones minerales, poseen características cementantes intrínsecas, o bien las desarrollan al hidratarse en combinación con el cemento, por lo que presentan la posibilidad de reemplazar parcialmente al clínker en la etapa final de producción. Afortunadamente, existen varios tipos de residuos industriales que cumplen estas características, entre los que destacan las ya mencionadas cenizas volantes y escorias de alto horno, así como el humo de sílice obtenido como subproducto en la fabricación de silicio. Las ventajas del uso de las adiciones minerales son evidentes, ya que directamente reducen la necesidad de

producción de clínker, con el consiguiente ahorro en materias primas, combustibles y reducción de la contaminación atmosférica. Asimismo, lejos de comprometer la calidad del cemento, la sustitución parcial del clínker con adiciones supone con frecuencia una mejora de sus propiedades desde el punto de vista técnico.

- d. Fabricación del hormigón: en esta etapa los residuos se pueden emplear como áridos reciclados, bien originarios de la demolición de otros materiales de base cemento o de otro tipo de fuentes industriales.
- e. Vida útil: la Economía Circular considera el fomento de la durabilidad de los materiales como una estrategia primordial, puesto que retrasa la demolición de estructuras, fomentando la prevención de la generación de residuos y reduciendo la necesidad de construcción de nuevas estructuras que las sustituyan, con la consiguiente disminución de la demanda de materias primas. La adición de puzolanas, las cuales generalmente proceden de residuos industriales, es una de las formas más recurridas para la mejora de la durabilidad de materiales de base cemento.
- f. Demolición: al término de su vida útil, resulta viable reciclar íntegramente el hormigón y otros materiales derivados del cemento, sin grandes dificultades técnicas. La fracción gruesa presenta buenas características para ser utilizada como árido, ya sea para la fabricación de nuevos hormigones eco-eficientes o para otros usos en infraestructuras, como puede ser la construcción de carreteras. Por otro lado, la composición de la fracción fina es semejante a la del crudo utilizado en la elaboración del clínker, por lo que puede ser aprovechada como materia prima secundaria en la producción del cemento.

En definitiva, la industria del cemento y hormigón tiene mucho que ofrecer en términos de ayudar a la Unión Europea a alcanzar sus objetivos de Economía Circular. En primer lugar por su versatilidad, ya que es capaz de incorporar en su proceso de producción residuos de orígenes y composición muy diferentes, creando mercados incluso para aquellos residuos que por su peligrosidad o falta de rentabilidad económica o ambiental no es posible reciclar en otros sectores. Por otra parte, los grandes volúmenes que maneja la industria del cemento y derivados, que inicialmente se identifican como un foco de preocupación desde la perspectiva ambiental, en el ámbito de la Economía Circular suponen una de sus facetas más atractivas, puesto que se traducen en una gran capacidad para el aprovechamiento de importantes cantidades de residuos. Así, a estas escalas, incluso la incorporación de pequeñas proporciones de residuos y subproductos puede llegar a tener grandes repercusiones para el medioambiente. El sector cementero logra esto al mismo tiempo que crea soluciones para la problemática inherente a su propia actividad, como es la capacidad de cubrir la demanda actual reduciendo su dependencia por las materias primas naturales y combustibles, así como la disminución de su impacto ambiental, dando lugar con ello a una excelente simbiosis industrial.

De esta forma, el éxito del conjunto de medidas expuestas anteriormente se ha manifestado en la reducción de los valores medios globales de emisión de CO<sub>2</sub> por tonelada de cemento

producida en un 18% con respecto a las cuantías registradas en 1990 [22] . Esto ha sido posible debido, por una parte, a que los combustibles fósiles - los cuales suponían la práctica totalidad de las fuentes de energía térmica hace tres décadas - han sufrido una sustitución promedio global del 18 % por combustibles alternativos, de los cuales un tercio está constituido por biomasa [22]. Por otro lado, la media mundial de relación clíinker-cemento (también denominada factor clíinker) se ha reducido hasta el 65 %, gracias al uso de adiciones minerales [14].

Sin embargo, los esfuerzos realizados hasta ahora son todavía insuficientes, como demuestran los altos niveles de emisiones de CO<sub>2</sub> atribuidos al sector o los grandes volúmenes de residuos que continúan desaprovechándose, tal y como se expuso en secciones previas. Eso significa que, para abordar los grandes retos medioambientales a los que se enfrenta la industria del cemento, y el sector de la construcción en general, las compañías cementeras continúan ofreciendo un amplio margen de oportunidades a la Economía Circular, ya sea extendiendo las medidas ya conocidas o mediante el desarrollo de nuevas aplicaciones para diferentes residuos aún en desuso en el sector.

### **1.3. Adiciones minerales al cemento**

El uso de adiciones minerales es claramente la solución más efectiva para atenuar el impacto ambiental de la fabricación del cemento dentro de la filosofía de la Economía Circular. Esto es debido a que esta medida se basa en la incorporación de residuos en la etapa final de producción, lo que evita el consumo de una porción de material (materias primas y combustibles) y su paso por el horno de clinkerización, constituyendo así una sencilla forma de reducir las fuentes principales de emisión de CO<sub>2</sub>. Asimismo, el uso de adiciones minerales también incrementa la sostenibilidad del material una vez abandona la fábrica, ya que generalmente redundan en una mayor durabilidad en los materiales resultantes, alargando con ello su vida útil. Si bien las organizaciones internacionales constatan que el uso de adiciones minerales supone la estrategia más favorable desde el punto de vista ambiental, económico y técnico, también sostienen que las posibilidades de progresión a través de esta vía están limitadas por la disponibilidad de materiales que reúnan las características necesarias para su empleo como adiciones al cemento [14,15,33].

Las adiciones minerales son materiales inorgánicos reactivos compuestos fundamentalmente por sílice y alúmina que presentan propiedades cementantes. En función del mecanismo de reacción, las adiciones se clasifican como puzolanas y adiciones con hidraulicidad latente. Las primeras poseen la capacidad de formar productos cementantes similares a los desarrollados en la hidratación del clíinker mediante la combinación de la sílice o alúmina con la cal liberada en la propia hidratación del cemento en forma de hidróxido cálcico. Por el contrario, las adiciones con hidraulicidad latente cuentan con calcio en su composición, por lo que pueden dar lugar a productos cementantes por sí mismos, sin depender del calcio proporcionado por el cemento, cuya función consiste únicamente en actuar como catalizador para activar la reacción

[34,35]. Aunque existen muchos materiales que cumplan estas características, su aplicación en la producción de cementos comerciales está condicionada por las normativas vigentes.

De acuerdo con la normativa europea [36], las adiciones minerales aceptadas en la fabricación de cementos comunes incluyen varios tipos de residuos industriales: cenizas volantes, escorias de alto horno y humo de sílice. Adicionalmente, se admite el uso de materiales naturales como las calizas, los esquistos calcinados o las puzolanas naturales. Estas últimas comprenden materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias que presentan una composición adecuada para actuar como puzolanas o, en su defecto, otros materiales de similar naturaleza que requieren tratamientos térmicos para activar sus propiedades puzolánicas, en cuyo caso reciben la denominación de puzolanas naturales calcinadas. Los ejemplos más comunes de este último tipo de adiciones serían las pizarras y arcillas calcinadas. Las escorias de alto horno conforman el caso más destacado de adiciones con hidraulicidad latente, aunque algunas cenizas volantes ricas en calcio pueden entrar también dentro de esta clasificación. Debido a su hidraulicidad intrínseca, se permiten niveles de sustitución de clínker por escorias hasta niveles del 95 %. Por el contrario, para las adiciones puzolánicas la normativa existente no contempla sustituciones superiores al 55 %, conjuntamente. Cabe destacar que las calizas se consideran tradicionalmente como adiciones inertes en vez de como puzolanas, actuando como filler, por lo que su incorporación al cemento se restringe al 35 %. No obstante, se ha demostrado que estos materiales presentan cierta reactividad química en presencia de fases de aluminato cálcico [37].

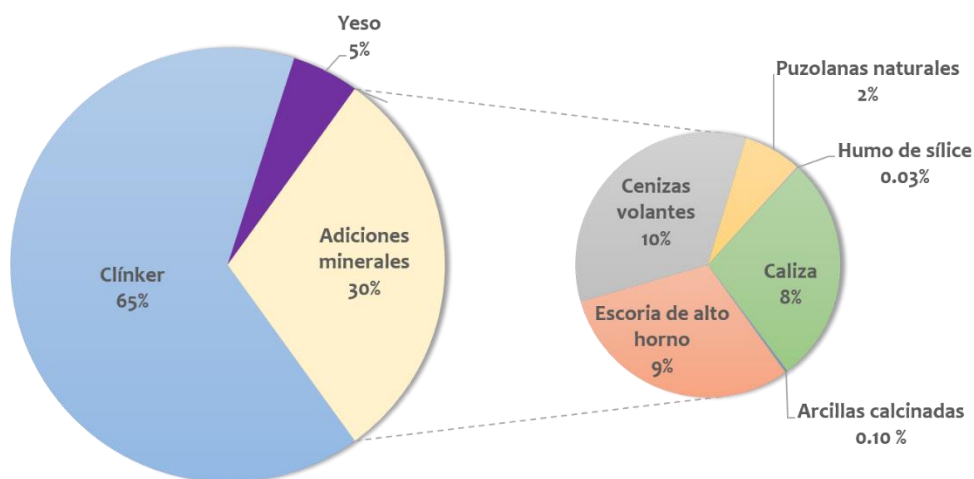


Figura 1.6. Estimación de la composición promedio de los cementos a nivel global y distribución de uso de las adiciones minerales. Fuentes: [14,33].

La Figura 1.6 resume la distribución de los componentes del cemento en función de su uso promedio a nivel mundial [14,33]. Claramente, la sustitución de clínker por adiciones minerales activas está dominada por las cenizas volantes y la escoria de alto horno. Eso significa que la estrategia de mejora de la sostenibilidad del sector cementero mediante la disminución de factor clínker está subordinada a la productividad de dos industrias: la de la producción de

energía y la de fabricación del hierro y acero. Ambos sectores, como se comprobó en la Figura 1.4, se caracterizan por una elevada huella de carbono, por lo que este tipo de compañías también han sufrido muchas presiones para cambiar sus sistemas productivos hacia modelos más sostenibles.

La industria del hierro y el acero está aplicando con éxito los principios de la Economía Circular, sustituyendo el método tradicional de producción en alto horno a partir de materias primas naturales por el de obtención de acero basado en la transformación de chatarra en hornos de arco eléctrico, caracterizados también por una mejor eficiencia energética. Como consecuencia, la generación de escorias está disminuyendo progresivamente de forma que, aunque su empleo como adición permita contenidos de hasta el 95 % en el cemento, la disponibilidad actual de escorias de alto horno es de tan solo ~5% con respecto a la cantidad de clínker producido [14,33].

El sector energético también ha sufrido grandes cambios en los últimos años al apostar cada vez más por las fuentes de energía renovables. Como resultado, el número de centrales térmicas - en donde se originan las cenizas volantes - se está reduciendo dramáticamente al resultar cada vez menos atractivas y competitivas por su alto impacto medioambiental. Además, en las centrales aún en funcionamiento se utilizan actualmente combustibles de naturaleza muy variable (residuos, carbones de importación, etc.) y se han aplicado nuevas tecnologías que afectan a la calidad de las cenizas obtenidas [38]. Por consiguiente, la disponibilidad actual de cenizas volantes que cumplan los requisitos para su uso efectivo como adición se está viendo reducida considerablemente, de forma que las cantidades aprovechables a día de hoy no superan en gran medida a las mencionadas para las escorias de alto horno [33,38].

Esta situación de carestía de escorias de alto horno y cenizas volantes no hará más que acentuarse en las próximas décadas, en las que la demanda de cemento, lejos de disminuir, se pronostica que siga aumentando. Por tanto, resulta apremiante que se investiguen nuevas fuentes de adiciones minerales con el fin de diversificar el origen de los materiales que sustituyen al clínker. La comunidad científica está realizando un gran esfuerzo en este aspecto y, en línea con los criterios de la Economía Circular, ha propuesto como puzolanas alternativas un importante número de residuos industriales. Estos incluyen cenizas vegetales procedentes de la combustión en centrales térmicas y de bioenergía de biomasa o de residuos agroindustriales (cáscara de arroz, caña de azúcar, hoja de bambú o hierba de elefante) [39–43], escorias de otras industrias metalúrgicas (cobre, sílico manganeso, refinamiento de acero) [44–47], catalizadores de craqueo catalítico [48], restos de vidrio no reciclables [49] o lodos industriales (papeleros o de depuradora) [50–54], entre otros [55–57]. Aunque muchas de estas fuentes alternativas presentan buenas propiedades puzolánicas, aún existen muchas lagunas científico-técnicas en cuanto a su comportamiento, particularmente en lo que respecta a sus propiedades durables, que dificultan que se ponga en marcha su implantación a corto plazo. En cualquier caso, estos materiales no se producen en la actualidad en volúmenes lo



suficientemente potentes para cubrir el vacío que previsiblemente generará la reducción de producción de escorias de alto horno y cenizas volantes [15]. Hay que destacar, no obstante, que las cenizas vegetales constituyen una posibilidad esperanzadora, ya que se producen en cantidades nada desdeñables en su conjunto (en torno a 100-140 millones de toneladas anuales) [58]. Sin embargo, presentan una disponibilidad localizada en ciertas regiones y estaciones, y su uso como puzolanas competiría con su aplicación como fertilizantes de suelos, lo cual podría llegar a suponer un problema medioambiental. Es decir, las cenizas vegetales por sí solas no resultarían una solución, requiriéndose un mayor esfuerzo por parte de la comunidad científica en la búsqueda de otras opciones complementarias [15,39].

La urgencia de encontrar nuevas fuentes de adiciones ha llevado a que se proponga otro tipo de solución: fomentar la utilización de puzolanas tradicionales cuyo uso actual se encuentra relegado a un segundo plano. Este planteamiento presenta mayores posibilidades de éxito a corto plazo, pues trata de incentivar el empleo de materiales de naturaleza conocida, con menores incertidumbres con respecto a sus propiedades y para los que existe una mayor confianza por parte de los consumidores al estar ya contemplados en las normativas. Los candidatos más destacables para este resurgimiento serían las puzolanas naturales y, más concretamente, las arcillas calcinadas.

La característica más atractiva de las arcillas calcinadas es su disponibilidad, la cual es abundante y está ampliamente distribuida geográficamente. En comparación con los volúmenes de clínker que se producen, se considera que se dispone de reservas ilimitadas de arcillas a lo largo del planeta [14,15]. Concretamente, las arcillas más apreciadas para la producción de puzolanas son las de tipo caolinítico, ya que tienen la capacidad de dar lugar a materiales con una reactividad puzolánica superior a la de otros tipos de arcillas convencionales, requiriendo menores temperaturas de calcinación [59]. El material resultante de la calcinación recibe el nombre de metacaolinita, el cual es un mineral amorfo fruto del colapso de la estructura cristalina original de la caolinita ocasionado por la pérdida de grupos hidroxilo durante su tratamiento térmico en el rango de temperaturas de 550-900 °C [60].

El comportamiento del metacaolín como puzolana se encuentra bien estudiado, y es de sobra conocido que su aplicación conlleva numerosas ventajas tanto desde el punto de vista físico-mecánico como en la mejora de la durabilidad de los cementos resultantes [61–63]. De hecho, existen ejemplos de su uso desde hace décadas, entre los que destaca la construcción de las grandes presas de Brasil en los años 60 y 70 [64]. Hoy en día, a nivel de investigación, se están obteniendo resultados especialmente prometedores con la combinación de arcillas metacaoliniticas y calizas (los denominados cementos LC<sup>3</sup>), en los que la sinergia procedente de la reacción entre el aluminio de las arcillas y el carbonato cálcico de las calizas permite alcanzar altos niveles de sustitución del clínker (en torno al 50%) con buenos resultados desde el punto de vista técnico [33].

Desde la perspectiva medioambiental, la necesidad de calcinación de las materias primas puede generar preocupación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las temperaturas requeridas para la activación de la caolinita son del orden de la mitad de las necesarias para la fabricación del clínker, y que como producto de su deshidroxilación se libera vapor de agua, en lugar de CO<sub>2</sub>. De acuerdo con Miller et al. [65], el factor de emisión de dióxido de carbono asociado a las arcillas calcinadas se encuentra en el rango de 210-330 kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de puzolana siendo, por tanto, muy inferior a los valores asociados al clínker (842 kg) mencionados en secciones previas. Aun así, los factores de emisión de las arcillas palidecen frente a los de las cenizas volantes y escorias, cuyos valores son muy inferiores en comparación (40 y 90 kg, respectivamente [65]) al proceder de subproductos industriales y no requerir ni de la extracción de recursos naturales ni de apenas tratamiento previo.

Pero sobre todo, el metacaolín no resulta competitivo económicamente frente a puzolanas que provengan de residuos. No solo por el coste adicional que implica su calcinación, sino también porque, aunque en general las reservas de arcillas son abundantes, los depósitos de caolinita de alta pureza son más escasos y además son codiciados por otros sectores como el papelero o el cerámico [25,66,67]. El resultado es que los precios son muy elevados y las compañías cementeras no se sienten atraídas por la idea de incluir metacaolín en las formulaciones de sus cementos, aun enfrentándose a la escasez de otras puzolanas. Prueba de ello son los datos expuestos con anterioridad en la Figura 1.6, en donde se puede ver que el uso de arcillas calcinadas es casi inexistente en comparación con otros tipos de adiciones, puesto que solo resulta rentable para aquellas regiones con baja disponibilidad de puzolanas de uso común, y en las que existen altas reservas de caolinita, como es el caso del Brasil o India [25,67]. Además, es necesario tener en cuenta que la extracción de arcillas en yacimientos naturales conlleva un alto impacto ambiental y paisajístico en su entorno. Como consecuencia, las políticas de protección del medio natural de muchos estados limitan la explotación de estos depósitos, haciendo que la disponibilidad efectiva de las arcillas sea inferior de lo que se podría haber previsto inicialmente [68].

Estudios recientes han demostrado que las ventajas técnicas observables en el empleo de arcillas con grandes contenidos en caolinita no son lo suficientemente destacadas como para compensar el coste y la explotación de yacimientos caolíníficos de alta pureza, y que es posible obtener excelentes resultados con la utilización de arcillas impuras [33,69]. Esta situación supone un cambio total de escenario, puesto que abre una nueva posibilidad que minimizaría los problemas económicos y medioambientales del uso de arcillas naturales calcinadas: la revalorización de residuos industriales de base arcillosa como materia prima para la producción de puzolanas. En este aspecto se ha logrado obtener resultados satisfactorios con algunos residuos de base caolinita, como los lodos papeleros o los lodos de depuradora [51,70–75]. Al contrario que la extracción de reservas naturales, el aprovechamiento de subproductos o residuos industriales no sólo estaría avalado por las políticas medioambientales, sino que

contaría con el apoyo de la Economía Circular, y por tanto estaría en concordancia con las directrices europeas para mejorar la sostenibilidad de nuestro modelo económico.

#### 1.4. El residuo de carbón como adición mineral de base caolinita

Desde la revolución industrial, el desarrollo humano ha presentado una gran dependencia del consumo de carbón. A pesar de que a día de hoy no hay duda de que este mineral ha sido la fuerza motriz de gran parte de los desastres asociados al cambio climático, el carbón sigue ocupando una posición privilegiada en el panorama energético. En efecto, el 29 % de la energía generada a nivel mundial está basada en la combustión de carbón, y representa el principal recurso en términos de producción de electricidad, con una contribución del 40% [76]. Como consecuencia, la extracción de carbón en el planeta ha ascendido a 7813 millones de toneladas en el año 2018 y se espera que siga en aumento [77]. En cambio, en Europa (Figura 1.7), la concienciación medioambiental y la expansión de las fuentes de energía renovables ha hecho que el consumo de carbón haya descendido considerablemente en las últimas décadas, observándose actualmente un empleo del orden de la mitad al existente en 1990 [78]. Aunque la tendencia es decreciente, su progresión es lenta y los últimos datos indican que todavía se extraen cantidades muy elevadas en los Estados miembros, que alcanzan aproximadamente los 630 millones de toneladas anuales en conjunto, de las cuales 2.5 millones se extraen en España [76]. Asimismo, Europa está lejos de estar exenta de la dependencia del carbón, manteniendo un 16 % de su mercado energético supeditado a este material [79].

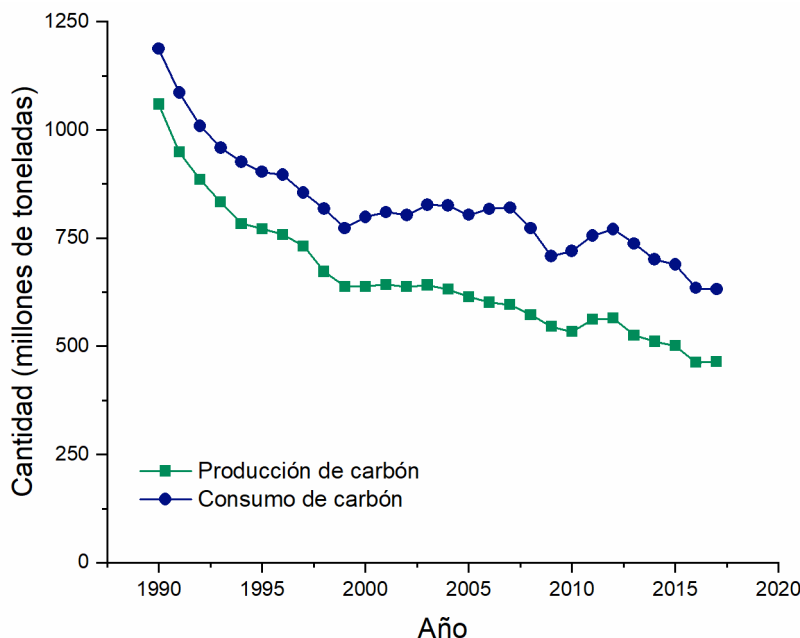


Figura 1.7. Evolución de la producción y el consumo de carbón en la Unión Europea. Fuente: [78].

Aunque la mayor huella ecológica asociada al uso del carbón se concentre en el momento de su combustión, existen otras áreas de su ciclo productivo caracterizadas por su baja sostenibilidad. En este aspecto, el impacto ambiental que tiene lugar durante la explotación de

los yacimientos es con frecuencia ignorado. Uno de los efectos negativos más importantes de esta etapa es la generación de los denominados residuos de carbón o estériles de carbón.

Los residuos de carbón comprenden los suelos y la fracción rocosa que son desechados durante los procesos de extracción y procesamiento del carbón. Normalmente, están constituidos por fragmentos de roca procedentes, por una parte, de la excavación del recubrimiento litológico que se encuentra sobre las vetas carboníferas o de los estratos rocosos intercalados entre ellas, en cuyo caso reciben el nombre de estériles de mina. Por el contrario, si provienen del material mineral sobrante de las operaciones de purificación y lavado del carbón extraído, pasan a denominarse estériles de lavadero [80].

Debido a su origen rocoso, la composición elemental del residuo de carbón está gobernada por el silicio y el aluminio. En menor medida, es habitual que contenga pequeñas cantidades de hierro, calcio, magnesio, potasio, sodio, cloro o azufre, y a nivel traza es incluso posible encontrar Zn, Cu, Ni, Pb, As, Cd, Cr, Sr, Zr o Hg. En cuanto a su mineralogía, está dominada por arcillas (particularmente de tipo caolinita, illita o esmectita) y otros filosilicatos como micas (moscovitas o biotitas), así como por cuarzo. Otros minerales frecuentes en la composición de estos residuos son los carbonatos, los feldespatos o minerales ferrosos y sulfurosos como la hematite o la pirita [81–83]. No hay que olvidar, no obstante, que los estériles contienen también cantidades variables de restos de carbón.



*Figura 1.8. Ejemplo de vertederos de estériles de carbón localizados en la mina de Santa Lucía de Gordón (León).*

Las cantidades de residuos que se generan en las minas de carbón dependen en gran medida de las condiciones geológicas y de las características del método de extracción, por lo que resulta muy complicado realizar estimaciones. En la bibliografía, se barajan con frecuencia valores de producción de residuos del orden del 10 – 30% del carbón producido [84–87]. No obstante, algunos autores consideran que es habitual que los estériles constituyan hasta un 50-60 % del material extraído, incluso en minas subterráneas en donde estos están compuestos fundamentalmente por estériles de lavado [88,89]. En minas a cielo abierto, pueden llegar a generarse volúmenes de residuos 6-7 veces superiores a los de carbón producido [82]. A pesar de la gran variabilidad de resultados, resulta evidente que los estériles de carbón comprenden un volumen alarmante de residuos, más aún si tenemos en cuenta que su depósito en

vertederos (o en balsas, en el caso de lodos de lavado) como los expuestos en la Figura 1.8, es práctica habitual en el sector.

El hábito de apilar residuos en los alrededores de las minas ha derivado en la acumulación de miles de millones de toneladas de estériles de carbón en el mundo [81,90,91]. Esto no solo supone un desperdicio de recursos, sino también un riesgo, puesto que, al contrario de lo que pueda sugerir su designación, los estériles de carbón no resultan inocuos para el entorno en el que se depositan. Su acumulación a la intemperie implica que los residuos quedan expuestos a la acción de la meteorización y las lluvias. Como consecuencia, se produce la dispersión de material particulado a la atmósfera y la lixiviación de sales minerales, metales y compuestos orgánicos tóxicos, como el cromo, el cadmio o los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) [92,93], hacia los suelos y aguas colindantes, reduciendo con ello la calidad del aire y del agua del entorno y poniendo en peligro la supervivencia de las especies animales y vegetales que habitan en las inmediaciones [81,82,85]. Estos efectos se intensifican ante la presencia de azufre en los estériles en forma de pirita, la cual se oxida al ser expuesta a la humedad y al aire causando, por un lado, la emisión de gases tóxicos a la atmósfera ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO$  y  $CO_2$ ), y provocando, por otro lado, la acidificación de las corrientes de agua en contacto con los residuos, lo que a su vez tiende a incrementar la solubilidad de los metales pesados y HAPs y facilitar su filtración en los terrenos y las aguas [94–96]. Asimismo, la oxidación de la pirita está asociada a los fenómenos de combustión espontánea de los estériles, los cuales pueden tener efectos fatales para los residentes de la zona y para la flora y fauna de los alrededores. En términos de seguridad, también preocupan los riesgos de deslizamiento de los acopios o de colapso de estructuras de contención de lodos de lavado [85]. En este aspecto, han llegado a ocurrir terribles accidentes en el entorno de las minas en los que se han tenido que lamentar numerosas pérdidas materiales y humanas [84,97]. Aunque menos trágico, es también importante considerar la ocupación del terreno y el alto impacto paisajístico que originan los acopios de estériles, especialmente teniendo en cuenta el reiterado abandono de estos tras el cierre de actividad de las minas [98].

En vista de la larga lista de complicaciones que derivan del sistema tradicional de tratamiento de los residuos en las minas de carbón, resulta apremiante encontrar vías alternativas para la gestión de los estériles, priorizando aquellas en consonancia con los principios de la Economía Circular. La reutilización como material de relleno, bien para la restauración de los huecos generados en la propia mina, o para otros ajenos a ella, es una práctica que se aplica actualmente con frecuencia [84]. Sin embargo, con esta forma de eliminación de los estériles no se superan los riesgos asociados a la lixiviación de elementos contaminantes al entorno [90]. Otra opción es la revalorización como fuente de energía de bajo poder calorífico mediante su combustión, aunque esta práctica solamente sería rentable para aquellos estériles con alto contenido en restos de carbón y, en cualquier caso, generaría un conjunto de residuos secundarios procedentes de las cenizas inorgánicas que sería necesario gestionar. La tercera vía con mayor viabilidad consiste en revalorizar los estériles como materia

prima secundaria para la elaboración de materiales de construcción, la cual resulta una solución más afín con los fundamentos de la Economía Circular.

En los últimos años, se han explorado diversas formas de revalorización de los residuos de carbón en el sector de la construcción que incluyen la producción de ladrillos [99–101], la construcción de carreteras [102–105] y la producción del cemento y hormigón. Las vías de reutilización del residuo de carbón propuestas para su uso en la industria cementera abarcan varias etapas de su ciclo productivo. De esta forma existen estudios que plantean su uso como materia prima para producción del clinker [98,106], la obtención de adiciones minerales [91,107–109], como árido [96], o incluso como base para la fabricación de materiales cementantes alternativos (cementos alcalinos [110,111] o cementos de sulfoaluminato cálcico [112]). Aunque estas aplicaciones no son excluyentes, el método más beneficioso de reutilización de los estériles en este momento posiblemente lo constituya su aprovechamiento como puzolana, dada la situación medioambiental en la que se encuentra la industria cementera y la carestía de adiciones minerales, como se advirtió en secciones previas.

El uso del residuo de carbón como adición mineral se sirve de su naturaleza fundamentalmente arcillosa, por lo que supondría un sustituto sostenible a las arcillas naturales como materia prima para la obtención de arcillas calcinadas. Esto implica que los estériles de carbón deben ser sometidos a un tratamiento térmico para potenciar su reactividad. En este sentido, el carácter impuro de las arcillas puede llegar a resultar de utilidad, puesto que los restos de carbón presentes en el residuo actúan como una fuente de energía adicional, que puede contribuir a su activación, reduciendo el consumo energético del proceso [81,98,106,113].

Las primeras propuestas de revalorización del residuo de carbón como puzolana surgieron en los años 2006 y 2010 de la mano de Li et al. [91] y Beltramini et al.[88], respectivamente. Desde entonces, el interés por esta puzolana se ha ido incrementando paulatinamente, pudiendo encontrarse cada vez más trabajos de investigación centrados en esta área. Gran parte de estos estudios tienen su origen en el grupo de Reciclado de Materiales del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC), liderado por Moisés Frías, el cual lleva desde el año 2012 realizando grandes avances científico-técnicos en la comprensión de las propiedades del residuo de carbón como adición mineral, centrándose en la optimización de su activación [114–116], en el estudio de las fases mineralógicas formadas en sistemas puzolana/cal y puzolana/cemento [117–122] y en la evaluación de las propiedades físico-mecánicas de los cementos binarios resultantes [123–125]. Sin embargo, todavía existen muchas lagunas científicas relacionadas con el comportamiento de este material, especialmente en el ámbito del estudio de la durabilidad de los cementos elaborados con este residuo industrial, la cual constituye una de las prioridades recogidas en la normativa vigente, desde el punto de vista del ciclo de vida. Por tanto, el estudio de la durabilidad resulta un aspecto imprescindible para que su aplicación en la industria pueda convertirse en una realidad.

### 1.5. Efecto de las adiciones minerales en las propiedades del cemento: incremento de la durabilidad

La promoción de la durabilidad de los productos en general, y en particular de los materiales de construcción, es una de las medidas clave establecidas en el Plan de Acción de la Unión Europea para la Economía Circular, así como una iniciativa esencial en la hoja de ruta para la transición a una producción de bajas emisiones en la industria cementera [5,14]. Como se destacó en apartados previos, el uso de adiciones minerales es el procedimiento más recurrido para potenciar las propiedades durables del cemento, las cuales tienen su origen en los cambios en las propiedades físico-mecánicas que ocurren en la matriz de los materiales a consecuencia de la variación de la composición química y la alteración de las reacciones de hidratación que tienen lugar al adicionar materiales puzolánicos al cemento.

#### Variación en los productos de hidratación del cemento

El cemento Portland se compone mayormente de silicatos cálcicos, que se presentan como silicato tricálcico (que recibe el nombre de alita) y silicato bicálcico (denominado belita). De acuerdo con la notación utilizada en el ámbito de la química del cemento,<sup>1</sup> estos compuestos se expresan habitualmente como  $C_3S$  y  $C_2S$ , respectivamente. El resto de su composición se conforma por aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), ferrito aluminato tetracálcico o ferrita ( $C_4AF$ ) y yeso, además de otros componentes minoritarios. El proceso de hidratación del cemento es altamente complejo, pero en esencia da lugar a la formación de cuatro tipos de fases hidratadas: geles C-S-H, portlandita, ettringita y fases AFm [17,126].

Los geles C-S-H representan el principal producto de hidratación y es a este compuesto al que se le atribuye la mayor parte de las resistencias mecánicas del cemento. Estos conforman una fase de baja cristalinidad compuesta por silicatos cálcicos hidratados procedentes de la reacción de la alita y la belita con el agua, los cuales podrían resumirse en la siguiente reacción (1):



Cabe destacar que, aunque la reacción de hidratación de la alita y belita sea similar, existe una gran diferencia en su cinética de reacción. De esta forma, la alita se hidrata con gran rapidez, siendo responsable del desarrollo de resistencias a edades tempranas del cemento, mientras que la hidratación de la belita tiene lugar lentamente, por lo que es habitual detectarla en cementos en avanzado estado de hidratación [16,127].

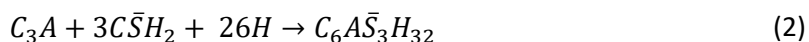
La portlandita es la forma mineral en la que precipita el hidróxido cálcico derivado de la hidratación de los silicatos cálcicos. La importancia de la portlandita en la matriz del cemento no radica en su participación en la generación de resistencias mecánicas, sino que es la responsable de la naturaleza alcalina en los sistemas de base cemento y, como se verá posteriormente, tiene

---

<sup>1</sup> C= CaO, S= SiO<sub>2</sub>, A= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F= Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H= H<sub>2</sub>O,  $\bar{S}$  = SO<sub>3</sub>,  $\bar{C}$  = CO<sub>2</sub>

un papel determinante en las reacciones con materiales puzolánicos y en las propiedades durables [16,127].

La reacción conjunta del aluminato tricálcico con yeso tiene como consecuencia la formación de un tipo de sulfoaluminato cálcico denominado etringita, a partir de la reacción (2) [128]:



Es esta formación de etringita la que motiva la adición de yeso (u otro tipo de sulfato cálcico, en su defecto) al cemento, ya que la hidratación del  $C_3A$  en ausencia de él origina una rápida y violenta reacción que tiene como resultado un repentino incremento en la rigidez de la pasta, designado como falso fraguado, el cual imposibilita la puesta en obra del material.

Por último, las fases AFm son compuestos cuya estructura está basada en la de la portlandita, formados por capas laminares de iones calcio en coordinación octaédrica en los que el calcio es sustituido parcialmente por cationes trivalentes como el  $Al^{3+}$  y el  $Fe^{3+}$ . De esta forma, las láminas se encuentran cargadas positivamente, por lo que, para compensar el exceso de carga, se introducen aniones en el espacio existente entre ellas [129]. En función del tipo de anión alojado entre las capas, se pueden formar diferentes fases AFm en el cemento: monosulfoaluminato ( $SO_4^{2-}$ ), monocarboaluminato ( $CO_3^{2-}$ ), hidroxí-AFm ( $OH^-$ ), sal de Friedel ( $Cl^-$ ), hemicarboaluminato ( $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ), sal de Kuzel ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ) y strätlingita ( $[AlSi(OH)_8]$ ) [130].

La formación de monosulfoaluminato se da con frecuencia en los cementos, por desestabilización de la etringita ante una presencia insuficiente de yeso (ecuación 3) [128]:



Aunque el monosulfoaluminato es la fase AFm más habitual, no resulta sorprendente encontrar monoacarboluminato en los cementos, ya que se origina con facilidad en presencia de caliza, la cual es un componente minoritario habitual en el cemento Portland. En caso de bajas concentraciones de carbonatos, podría obtenerse hemicarboaluminato. Por el contrario, es poco probable encontrar fases hidroxí-AFm en el cemento Portland, ya que solamente se originan en ausencia de carbonatos y en presencia de cantidades insuficientes de aniones sulfato, mientras que las sales de Friedel y Kuzel serán únicamente apreciables en cementos sometidos a ambientes ricos en cloruros [129,130].

La hidratación de la ferrita muestra una reactividad análoga a la presentada por el aluminato tricálcico, aunque la velocidad de hidratación es mucho menor. Por ello, al igual que la belita, va a resultar frecuente encontrarla en estado anhidro incluso en pastas a largas edades de hidratación.

En presencia de puzolanas, las reacciones de hidratación del cemento se complementan con la reacción puzolánica. Para puzolanas de naturaleza silíceas, la reacción puede describirse mediante la ecuación 4:





Es decir, la reacción puzolánica consiste en el consumo de la portlandita originada en la hidratación de los silicatos cálcicos para generar geles C-S-H adicionales, que reciben el nombre de C-S-H secundario. Adicionalmente, en adiciones ricas en aluminosilicatos reactivos, se formarán aluminosilicatos cálcicos hidratados, cuya composición y estructura dependerán de los aniones disponibles para la formación de fases AFm.

Por tanto, la primera consecuencia de la adición de puzolanas al cemento es el descenso en la concentración de portlandita, lo cual se traduce en una reducción del pH de la disolución de poro. Las propiedades de los geles C-S-H también se ven alteradas, lo cual se manifiesta fundamentalmente en la disminución de la relación Ca/Si de estos debido al aporte extra de silicio por parte de la puzolana, así como en un cambio de su morfología provocada por el incremento de la polimerización de los grupos silicato [131,132]. En el caso de las puzolanas que incluyan alúmina reactiva en su composición, los geles C-S-H pueden incorporar también aluminio en su estructura, dando lugar a mayores modificaciones estructurales. También la mayor presencia de aluminio implica un incremento en la abundancia y variedad de las fases AFm, siendo común la formación de strätlingita ( $C_2ASH_8$ ) o el aluminato tetracálcico ( $C_4AH_{13}$ ) [133].

### Efecto de las puzolanas en la durabilidad de las matrices cementantes

Una de las consecuencias más notables en los cementos elaborados con puzolanas son los cambios que tienen lugar en la microestructura de los materiales a los que da lugar. Como se explicó en el apartado anterior, la presencia de puzolanas altera la hidratación del cemento, de forma que esta puede dividirse en dos etapas: i) una inicial en la que se producen las reacciones de hidratación de las partículas del clinker y el yeso con el agua, en donde se forman los productos de hidratación primarios, y ii) una segunda etapa en la que tiene lugar la reacción puzolánica al mismo tiempo que continúa hidratándose el cemento, la cual se inicia cuando la concentración de portlandita es lo suficientemente elevada en las cercanías de las partículas del material puzolánico como para que comiencen a formarse productos de hidratación secundarios. Como resultado, cuando se constituyen dichos productos secundarios, ya existe en su entorno una estructura de material rígido procedente de la hidratación del clinker, por lo que los compuestos fruto de la reacción puzolánica precipitarán en los espacios existentes en esta matriz sólida [132]. Así, las pastas, morteros u hormigones procedentes de cementos con materiales puzolánicos se caracterizan por poseer una red porosa más compleja y tortuosa, que presenta un menor grado de conexión entre sus poros y un mayor refinamiento en su tamaño, con respecto a las matrices elaboradas con cemento Portland común [131,134]. Este fenómeno resulta de gran trascendencia para las propiedades durables de los cementos con adiciones puzolánicas, ya que la red porosa es la vía de entrada de elementos externos en el material y de sus características dependerá en gran medida su capacidad para resistir los ataques de agentes agresivos procedentes de sales disueltas en agua, o de gases atmosféricos perjudiciales

[127,131]. Es por ello que suele decirse que los materiales puzolánicos incrementan la durabilidad de los materiales de base cemento, ya que reducen el riesgo de entrada de agentes dañinos y ralentizan su avance una vez penetran en el material.

No obstante, aunque las modificaciones en la morfología de las matrices cementantes sean en general beneficiosas en términos de durabilidad, hay que tener en consideración que la adición de materiales puzolánicos conlleva grandes cambios en la composición química de los cementos, así como en su mineralogía, tras el proceso de hidratación. Por tanto, su reactividad frente a agentes agresivos externos se verá modificada, ya sea de modo positivo o negativo, con respecto a la del cemento Portland. Es por ello que, para cada tipo y porcentaje de sustitución de puzolana, resulta de vital importancia estudiar el comportamiento bajo la acción de cada clase de medio agresivo. En este aspecto, las formas de ataque químico más habituales y perjudiciales tendrán lugar en entornos ricos en iones cloruros, iones sulfato y dióxido de carbono.

### ***Resistencia al ataque por cloruros***

Gran parte de las aplicaciones del cemento implican la fabricación de hormigones estructurales, los cuales requieren del uso de armaduras de acero para compensar las bajas resistencias a tracción características del hormigón. El acero es conocido por su destacada susceptibilidad a la corrosión cuando es expuesto a la humedad y al aire. No obstante, en el hormigón armado, el acero es capaz de evitar la oxidación a pesar de estar habitualmente en contacto tanto con el agua como el oxígeno a través de la red porosa del hormigón. Esto se debe a que el carácter alcalino de la disolución de poro en matrices cementantes (pH comprendido entre 12 y 13, habitualmente) crea una fina capa insoluble de óxido de hierro en la superficie de las armaduras, pasivándolas y protegiéndolas de la corrosión. Desgraciadamente, existen ciertas circunstancias que pueden poner en peligro la integridad de esta capa, permitiendo que la corrosión prospere en las armaduras. Como consecuencia, se produce la precipitación de óxido de hierro sobre las barras, generando, por una parte, una pérdida de sección del acero, y por otra un incremento de volumen localizado en la superficie de las armaduras ocasionado por la precipitación del óxido, el cual viene acompañado por la generación de tensiones en el hormigón adyacente y, por tanto, por la formación de grietas. Una de las causas más frecuentes de pérdida de pasivación de las armaduras en hormigones modernos es la penetración de iones cloruro, los cuales se encuentran con facilidad en entornos marinos o en estructuras en contacto con sales de deshielo [135,136].

El proceso de corrosión del acero en presencia de iones cloruro se resume en la Figura 1.9. Cuando una cantidad suficiente de iones cloruro entra en contacto con las armaduras de acero, se produce una destrucción localizada de la capa pasiva debida a la formación de un compuesto de coordinación soluble entre el hierro y los iones cloruro, lo cual da lugar a la activación de la superficie de la armadura, que pasa a actuar como ánodo en este punto [137]. Eso significa que en esta zona de la barra tiene lugar la oxidación del hierro. Por el contrario, otras zonas de la

armadura, aun pasivadas, actúan como cátodo, en donde se produce la reducción de oxígeno en presencia de agua. La naturaleza conductora del acero, permite el transporte de los electrones intercambiados en la reacción redox, mientras que la disolución de poro es la responsable de la migración de los cationes de hierro y aniones hidroxilo liberados, actuando como electrolito. Estos iones finalmente precipitan en forma de óxido o hidróxido, dando lugar al fenómeno de la corrosión [135,138,139]. La corrosión inducida por cloruros suele estar localizada en pequeñas zonas de la armadura y recibe el nombre de corrosión por picadura.

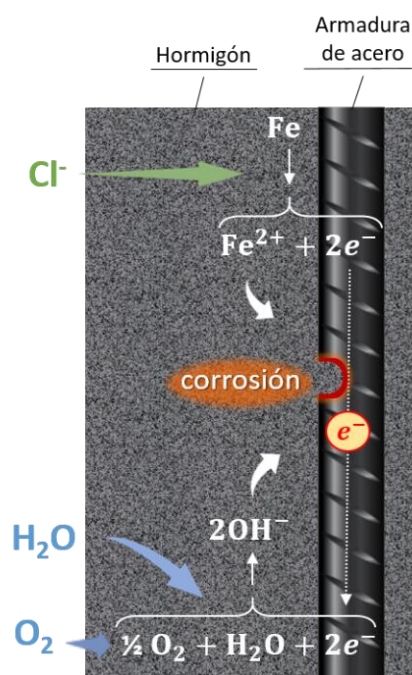


Figura 1.9. Esquema del proceso de corrosión de armaduras embebidas en hormigón inducido por la penetración de iones cloruro.

Aparte de por la disponibilidad de oxígeno y agua, la resistencia a la corrosión del acero en las matrices cementantes está determinada por dos variables: i) la velocidad de penetración de los iones cloruros en la matriz y ii) la cantidad de iones cloruro necesaria para iniciar el proceso de corrosión, la cual recibe el nombre de contenido crítico de cloruros o umbral de cloruros [140,141]. El uso de puzolanas afecta a ambos factores.

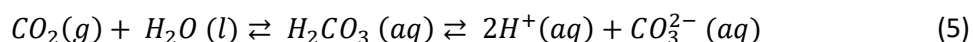
En primer lugar, el mayor refinamiento de la red porosa característico de los cementos que incorporan puzolanas en su composición suele dificultar el acceso tanto de los iones cloruro como de la humedad y el oxígeno a las armaduras, retrasando el inicio de la corrosión. Asimismo, el avance de los iones puede encontrarse con mayores impedimentos al verse retenidos por algunos de los productos de hidratación del cemento, reduciendo el contenido de iones libres en las cercanías de las armaduras. La adición de puzolanas ricas en aluminio favorece este fenómeno, ya que promueve la formación de fases AFm, las cuales tienen la capacidad de reaccionar con los iones cloruro inmovilizándolos en forma de sal de Friedel o sal de Kuzel [142–146]. Asimismo, los iones cloruro pueden verse retenidos por adsorción física en la capa difusa

de los geles C-S-H, estando su capacidad de retención influida por la composición de los mismos (relación Ca/Si o Al/Si), la cual varía considerablemente con la adición de puzolanas [147,148]. No obstante, existe aún un gran desconocimiento en cuanto a la efectividad de este último mecanismo y los factores que lo condicionan, pudiendo encontrarse incluso opiniones opuestas en la bibliografía [149].

En cuanto al contenido crítico de cloruros, las adiciones puzolánicas pueden tener un efecto adverso, ya que este valor tiende a reducirse a medida que desciende el pH, el cual es una consecuencia directa de la reacción puzolánica [137,140,150,151]. Asimismo, la estabilidad de las sales de Friedel y Kuzel puede verse afectada si el pH disminuye, favoreciendo la liberación de los iones cloruro a la disolución [143,152].

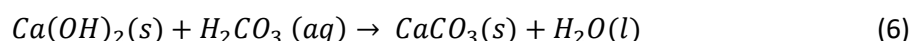
### ***Resistencia a la carbonatación***

La carbonatación es un proceso químico consistente en la formación de carbonato cálcico a partir de la reacción del CO<sub>2</sub> atmosférico con el calcio presente en algunas de las fases del cemento. Las características de la red porosa de la matriz cementante constituirán el primer condicionante de la reacción, ya que determinarán la capacidad del CO<sub>2</sub> gaseoso para difundirse a través del material. El segundo requisito para que se inicie la carbonatación es la presencia de agua, ya que permite la disolución del dióxido de carbono y la formación de ácido carbónico, el cual se disocia liberando protones, tal y como se expresa en la ecuación 5 [153–155]:



Si bien la existencia de agua es una condición indispensable, hay que tener en cuenta que el exceso de ella supone una dificultad para que la carbonatación tenga lugar, puesto que si los poros se encuentran completamente saturados de agua bloquean el paso del aire, impidiendo la penetración del dióxido de carbono en la matriz. Por ello, las circunstancias idóneas para el que el proceso de carbonatación tenga lugar se dan cuando la humedad relativa se encuentra en el rango comprendido entre el 50 % y el 70 % [132,154].

Una vez el CO<sub>2</sub> se introduce en la matriz y se disuelve en el agua, el ácido carbónico resultante reacciona con el calcio presente en las fases del cemento, mostrando una preferencia por la portlandita, de acuerdo con la ecuación 6 [153]:



Como consecuencia, se produce la precipitación de carbonato cálcico, el cual tiende a presentarse como calcita, al ser esta su forma más estable, aunque otros polimorfos como la vaterita o el aragonito pueden también estar presentes. En principio, esta reacción no tiene por qué generar daños en el material. De hecho, las consecuencias de la carbonatación de la portlandita pueden resultar beneficiosas, ya que la precipitación de los diferentes carbonatos cálcicos supone un incremento general en el volumen de sólidos, descendiendo la porosidad

total y refinando la red porosa [156,157]. Como resultado, las resistencias mecánicas y la durabilidad del material pueden verse favorecidas.

Sin embargo, el consumo de portlandita por parte del ácido carbónico conlleva también a un descenso en el pH de la disolución de poro. Esta situación puede resultar fatal en el caso del hormigón armado ya que, tal y como describe el diagrama de Pourbaix expuesto en la Figura 1.10, si la carbonatación alcanzase las profundidades en las que se encuentran las armaduras de acero, el consecuente descenso en el pH a valores inferiores a 9, aproximadamente, provocaría la destrucción de la capa pasivada que protege las armaduras. Esto conduciría a su corrosión, siempre y cuando se den las condiciones apropiadas de disponibilidad de oxígeno y agua [158]. El proceso sería similar al expuesto en la Figura 1.9 para la descripción de la corrosión inducida por cloruros, aunque cabe destacar que la corrosión por efecto de la carbonatación se encuentra habitualmente distribuida de forma uniforme a lo largo de la barra afectada, a diferencia de lo que ocurre por acción de los iones cloruro, que se presenta en forma de picadura [157].

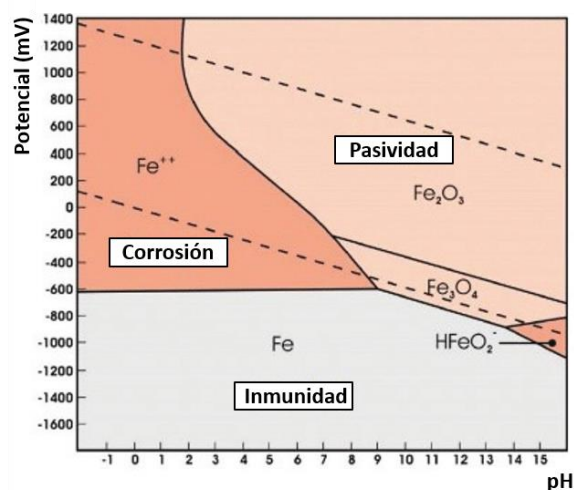


Figura 1.10 Diagrama de Pourbaix del hierro a 25 °C. Fuente: [159].

Asimismo, según progresa la carbonatación, otras fases cálcicas como los geles C-S-H, la etringita u otros aluminatos cálcicos hidratados pueden verse atacados por el dióxido de carbono, derivando en la formación de sílice, yeso y alúmina, respectivamente, en cuyo caso los efectos en la porosidad y las resistencias mecánicas pueden ser negativos [157,160].

Los cementos con adiciones puzolánicas suelen ser más susceptibles a la carbonatación [132,156]. El motivo radica principalmente en el consumo de la portlandita por parte de la reacción puzolánica, el cual se traduce en una reducción en la reserva alcalina. Este fenómeno facilita el avance del frente de carbonatación al ser más sencillo alcanzar los bajos niveles de pH que desencadenan la eliminación de la capa de pasivado de las armaduras [155,161]. En segundo lugar, la escasez de portlandita favorece la carbonatación de otras fases, como los geles C-S-H, lo cual tiene consecuencias indeseables en las propiedades del material. Al mismo tiempo, no hay que olvidar que la primera etapa de la carbonatación conlleva la introducción del dióxido de

carbono gaseoso a través de los poros del material y, por tanto, las características de la red porosa en los cementos con adiciones (alta tortuosidad, bajos tamaños, conectividad reducida, etc.), pueden ser claves en la prevención del avance de la carbonatación, ya sea porque ralentizan la difusión del gas o debido a que son más fácilmente saturables por parte del agua, bloqueando el acceso del  $\text{CO}_2$ .

### ***Resistencia al ataque por sulfatos***

Aunque es menos frecuente que el ataque por iones cloruro o la carbonatación, el ataque por sulfatos es una de las formas más agresivas de deterioro de las matrices de base cemento. Este se da habitualmente en estructuras en contacto con suelos o aguas con altos contenidos en sulfatos, como es el caso de cimentaciones o conducciones de aguas residuales, así como en aquellas localizadas en entornos marinos. Los efectos del ataque por sulfatos son altamente destructivos, y se manifiestan en forma de expansión y fisuración en el material, así como en la pérdida de cohesión y resistencia mecánica, tal y como se observa en el ejemplo mostrado en la Figura 1.11 [162–164].



*Figura 1.11. Ataque por sulfatos en un muro en contacto con aguas ricas en iones sulfato. Fuente: [137].*

Existe aún un gran desconocimiento acerca de los mecanismos que rigen el ataque por sulfatos, pero a pesar de la controversia que genera este tema, el consenso general es que el proceso involucra habitualmente la reacción de los iones sulfatos que penetran en la matriz con la portlandita y los compuestos de tipo aluminato existentes en ella, para dar lugar a la formación de yeso y etringita [164–166]. Tradicionalmente, los fenómenos de expansión y aparición de grietas han estado ligados al incremento en el volumen de sólidos asociado a la precipitación de estos compuestos, particularmente la etringita, al precipitar con 32 moléculas de agua [137,167]. No obstante, las hipótesis más actuales y con mejor grado de aceptación por la comunidad científica son aquellas basadas en la teoría de presión de cristalización. De acuerdo con esta, la precipitación de la etringita por efecto del ataque por sulfatos tiene lugar en un estado de confinamiento, al ocurrir en la red porosa del material. Como resultado, su cristalización se encuentra restringida, permaneciendo en la disolución y creando un estado de supersaturación con respecto a la precipitación de la etringita en la disolución de poro en contacto con el cristal en crecimiento. En esta situación de no equilibrio, la supersaturación de

la disolución se traduce en la generación de presiones en el poro, las cuales se pueden cuantificar a partir de la ecuación (7) [168–170]:

$$\Delta p = \frac{RT}{v_m} \ln SI \quad (7)$$

En donde,  $\Delta p$  hace referencia a la presión ejercida por el cristal,  $SI$  representa el índice de saturación,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura y  $v_m$  es el volumen molar del cristal.

La resistencia al ataque por sulfatos está determinada por la capacidad de introducción de iones sulfato en la matriz y la disponibilidad de aluminio y calcio en la misma. La inclusión de adiciones puzolánicas al cemento tiende a mejorar la durabilidad en ambientes ricos en sulfatos, no sólo por reducir la conectividad de la red porosa y ralentizar la penetración de los iones en el material, sino también por disminuir el contenido en portlandita, y por tanto de calcio, al ser esta consumida en la reacción puzolánica [132,171,172]. En cuanto a la disponibilidad de aluminio, las puzolanas basadas en el silicio, suponen una ventaja en este aspecto, al implicar la dilución del contenido de aluminato tricálcico procedente del clínker [164,173]. Por el contrario, el efecto de las puzolanas de base silicoaluminosa resulta difícil de predecir, ya que el aporte extra de aluminio puede no llegar a compensar los beneficios restantes asociados a su actividad puzolánica [134]. Por ello, para este tipo de adiciones resulta de especial importancia conocer su comportamiento en entornos ricos en sulfatos a partir de resultados experimentales.

En conclusión, aunque el uso de puzolanas está generalmente asociado a un incremento de las propiedades durables de los cementos, este beneficio no se encuentra garantizado. Los múltiples cambios físicos y químicos que ocurren en las matrices de base cemento como consecuencia de la introducción de un material puzolánico, así como la diferente naturaleza de los agentes agresivos capaces de conducir a su deterioro, introducen una gran cantidad de incógnitas en lo que respecta a su impacto sobre la durabilidad. Por lo tanto, la predicción de esta se complica enormemente, siendo imprescindible la realización de estudios detallados encaminados a la comprensión del comportamiento de cada puzolana en cada tipo de ambiente de exposición. Esto es de especial relevancia en la situación actual de la industria cementera, en la que la escasez de puzolanas normalizadas, sumada al impulso de medidas acordes con los principios de la Economía Circular y el Desarrollo Sostenible (entre los que se encuentra el fomento de la durabilidad) promueven el uso de nuevos materiales en el sector, que deben ser estudiados adecuadamente. En particular, la durabilidad de los cementos derivados del uso del residuo de carbón como puzolana presenta grandes interrogantes, ya que, como se ha visto anteriormente, la naturaleza arcillosa de su composición puede derivar en efectos positivos o negativos en función del tipo de ambiente agresivo o del porcentaje de sustitución empleado. La búsqueda de respuestas a dichos interrogantes resulta fundamental para alcanzar el uso comercial de estos materiales como adiciones minerales en el futuro, lo que reportaría importantes beneficios económicos y medioambientales al sector cementero, a la industria minera y a las áreas afectadas por este tipo de actividades.

## 2. Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es la evaluación de la viabilidad del uso de los residuos de carbón como materia prima secundaria para la obtención de adiciones puzolánicas de base metacaolinita, y el establecimiento de la viabilidad científico-técnica de los cementos binarios resultantes. La presente tesis se plantea con especial énfasis en las propiedades relacionadas con la durabilidad, dada la importancia de las mismas y la existencia de una gran laguna científica en este ámbito para estos cementos. En este aspecto, se hace hincapié en la resistencia a la carbonatación y al ataque por cloruros y sulfatos. Dicha selección viene motivada por el hecho de que las dos primeras vías de deterioro son los más habituales en estructuras de hormigón armado. Por otra parte, el ataque por sulfatos merece también una atención especial, debido a la gravedad de sus consecuencias y a la frecuencia con la que se da la exposición de materiales de base cemento a este agente agresivo en un país como España, caracterizado por la elevada presencia de suelos yesíferos y en el que gran parte de su frontera se encuentra definida por la costa.

A partir de este estudio se pretende contribuir a dar respuesta a la gran problemática existente en el sector cementero, procedente de la baja sostenibilidad asociada a su proceso de producción y de la escasez de materias primas viables para su empleo como adiciones puzolánicas. Al mismo tiempo, se propone un modo de valorización de los grandes volúmenes de residuos de carbón que se generan en las minas, el cual podría suponer una alternativa más sostenible y con mayor provecho económico al actual modo de gestión de estos desechos. En definitiva, el objetivo último de esta tesis es fomentar el desarrollo de los fundamentos de la Economía Circular en el sector minero y cementero, en el marco de las políticas actuales de la Unión Europea.



*Figura 2.1. Mina de carbón de Santa Lucía de Gordón (León), de donde se obtiene el material objeto de la presente tesis.*



La tesis se fundamenta en la utilización de los estériles de carbón generados en una mina explotada a cielo abierto, la cual está ubicada en Santa Lucía de Gordón (Figura 2.1), en la provincia de León. Durante la misma se propone el uso de las puzolanas obtenidas del reciclado de los estériles activados térmicamente como sustitución parcial (20 % y 50 %) al cemento Portland para la obtención de cementos eco-eficientes de menor contenido en clínker.

En base a ello, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Llevar a cabo la activación del residuo de carbón para la obtención de una puzolana de base metacaolinita y valorar su capacidad de actuación como puzolana mediante el estudio de su reactividad con cal.
- Determinar el comportamiento reológico y mecánico de los cementos binarios obtenidos por adición del residuo de carbón activado.
- Estudiar los cambios en los productos de hidratación.
- Evaluar las propiedades físicas de los cementos binarios relacionadas con el transporte de agua en su matriz como indicadores indirectos de su durabilidad.
- Estudiar la capacidad de penetración de iones cloruro y los efectos en la corrosión de armaduras.
- Examinar los efectos de la carbonatación de los cementos binarios en diferentes matrices cementantes y en condiciones de exposición natural y acelerada.
- Investigar el comportamiento de los cementos binarios expuestos a ambientes ricos en iones sulfato.

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1. Materiales

El **residuo de carbón** (RC) utilizado en esta tesis proviene de los estériles de mina extraídos en la mina a cielo abierto de Santa Lucía de Gordón, perteneciente a la Sociedad Anónima Hullera Vasco-Leonesa, y localizada en la provincia de León. La composición química del residuo de carbón, obtenida mediante fluorescencia de rayos X, así como su pérdida por calcinación (PPC), se recoge en la Tabla 3.1, en donde puede comprobarse que esta se encuentra dominada por óxidos de silicio y aluminio, como corresponde a la naturaleza arcillosa del material. La composición mineralógica, obtenida mediante difracción de Rayos X (Figura 3.1) y cuantificada por el método Rietveld (Figura 3.2) [120], se expone en la Figura 3.2. En estas se puede comprobar que el residuo de carbón presenta un carácter mayormente cristalino en el que destaca la presencia de cuarzo y de minerales arcillosos, entre los que se encuentra un moderado contenido en caolinita (14 %).

Tabla 3.1. Composición química (% m/m) de los materiales de partida.

Óxidos	RC	RCA	OPC
SiO <sub>2</sub>	49.79	56.63	20.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.77	25.29	5.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.07	4.64	2.89
MnO	0.08	0.08	0.03
MgO	0.64	0.77	1.89
CaO	3.84	4.20	58.99
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.17	0.93
SO <sub>3</sub>	0.27	0.27	4.11
K <sub>2</sub> O	2.74	3.09	1.36
TiO <sub>2</sub>	1.07	1.17	0.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.14	0.26
PPC	15.18	3.09	2.79

RC: Residuo de carbón, RCA: Residuo de Carbón Activado, OPC: Cemento Portland

Con el objetivo de transformar el residuo de carbón en un material puzolánico, este se sometió al tratamiento descrito en la Figura 3.3, consistente en la molienda del mismo en un molino de bolas hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 90  $\mu\text{m}$ , seguido de un tratamiento térmico a 600 °C durante dos horas, dando lugar al residuo de carbón activado (RCA). Dichas condiciones fueron establecidas en estudios previos, por considerarse óptimas desde el punto de vista técnico, económico y energético [114]. Como resultado de la activación, se produce un cambio significativo en la mineralogía del material, consistente en que la caolinita deja de ser detectada por difracción de rayos X, mientras que la proporción de fase amorfa aumenta considerablemente. Ambos efectos son consistentes con la transformación de la

caolinita en metacaolinita, la cual, debido a su carácter amorfo, no es detectable por esta técnica.

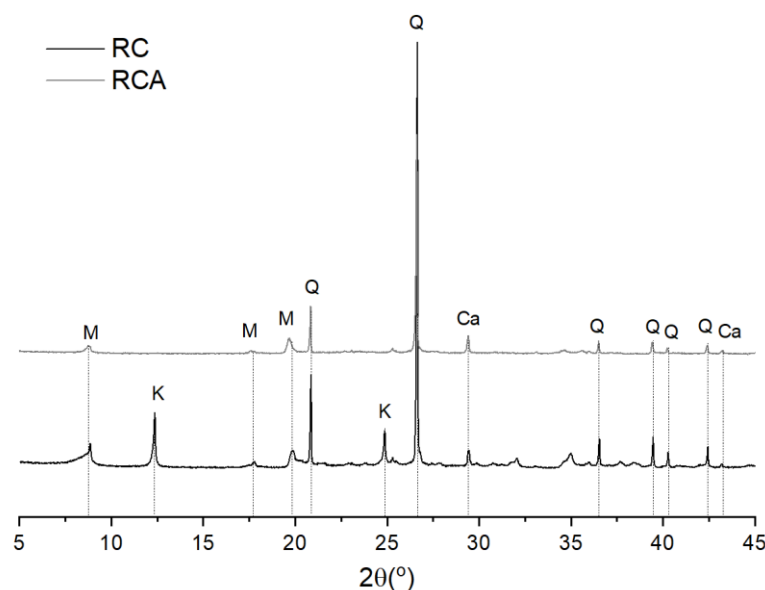


Figura 3.1. Diffractogramas de DRX de RC y RCA. Ca: calcita, K: caolinita, M: mica, Q: cuarzo,

Por otro lado, la composición química del residuo de carbón activado (Tabla 3.1.) presenta únicamente pequeños cambios con respecto a la del residuo original, manteniendo su naturaleza silicoaluminosa. En este aspecto, hay que señalar que el contenido de óxidos ácidos ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) alcanza un valor de 86.6 %, el cual supera ampliamente el umbral mínimo del 70 % establecido por la normativa ASTM-C 618 para puzolanas naturales calcinadas [174].

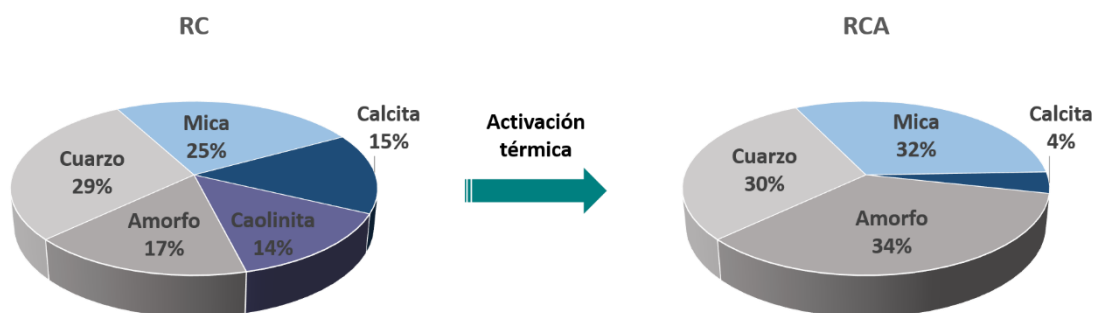


Figura 3.2. Composición mineralógica del residuo de carbón y su evolución al ser sometido al proceso de activación térmica.

La preparación de los cementos binarios se realizó por sustitución parcial de un cemento Portland ordinario (OPC) de tipo CEM I 52.5 R, proporcionado por Italcementi y cuya composición química se muestra en la Tabla 3.1. Mediante la aplicación del método Rietveld se obtuvo la siguiente composición mineralógica: alita (54 %), belita (21 %),  $\text{C}_3\text{A}$  (9 %),  $\text{C}_4\text{AF}$  (6 %), calcita (5 %), yeso (1 %), anhidrita (2 %) y basanita (2 %).

En este trabajo se utilizan dos tipos de formulaciones de cementos binarios derivados de la sustitución parcial del cemento OPC por RCA: a) cementos RCA-20, con niveles de sustitución de 20 % en peso y b) cementos RCA-50, con contenidos de RCA del 50 %.



Figura 3.3. Procedimiento de activación del residuo de carbón.

Como árido fino para la preparación de morteros se utilizó arena alemana normalizada con un contenido mínimo de  $\text{SiO}_2$  del 98 % y un tamaño máximo de partícula de 2 mm.

Para la preparación tanto de las pastas como de los morteros de los cementos binarios se empleó un aditivo superplastificante Sikament FF, suministrado por la empresa SIKA, Madrid.

### 3.2. Métodos

#### Preparación de pastas y morteros

Las pastas y morteros de cementos empleados en este estudio se prepararon con una relación a/c de 0.5. En el caso de los morteros se empleó una relación 3:1 de arena/cemento. Durante el amasado de las pastas elaboradas con los cemento binarios para la preparación de probetas, se añadieron las cantidades de aditivo superplastificante correspondientes para obtener consistencias comparables a la del cemento OPC, las cuales ascienden a 0.8 % en peso con respecto a la masa de cemento para las pastas RCA-20 y a 1.5 % para las pastas RCA-50. Análogamente, en la fabricación de morteros se emplearon porcentajes de 0.9 % y 1.3 % para los morteros RCA-20 y RCA-50, respectivamente.

Las probetas de pasta empleadas en este estudio se fabricaron en moldes de  $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$ , mediante el vertido de las pastas en dos tongadas y la compactación de cada una de ellas mediante la aplicación de 20 golpes en una mesa de sacudidas. Las probetas de mortero se fabricaron a partir del procedimiento establecido en la norma EN 196-1 [175], con una relación agua/cemento de 0.5 y una relación arena/cemento de 3:1.

#### Procedimientos de ensayo

La mayor parte de los procedimientos de análisis empleados en esta tesis para la evaluación de las diferentes propiedades de los cementos bajo estudio se han realizado de acuerdo con métodos normalizados o procedimientos bien establecidos, los cuales se resumen en la Tabla 3.2. Las propiedades expuestas en dicha tabla se midieron sobre probetas de mortero, a excepción del agua de consistencia normal, los tiempos de fraguado, la estabilidad de volumen y la resistencia a sulfatos, las cuales se ensayaron sobre pastas.

Tabla 3.2. Métodos de ensayo utilizados en la presente tesis.

<b>Propiedad</b>	<b>Tipología de probeta</b>	<b>Método</b>
<b>Propiedades físicas</b>		
Agua de consistencia normal, tiempos de fraguado, estabilidad de volumen	-	EN 196-3 [176]
Densidad y absorción de agua	Prismas 4x4x16 cm <sup>3</sup>	UNE 83980 [177]
Absorción capilar	Cubos 7x7x7 cm <sup>3</sup>	UNE 83982 [178] UNE 83966 [179]
Penetración de agua bajo presión	Cilindros 15 cm Ø, 15 cm altura	EN 12390-8 [180]
Retracción de secado	Prismas 2.5x2.5x28.5 cm <sup>3</sup>	UNE 80112 [181]
Resistividad	Prismas 4x4x16 cm <sup>3</sup>	UNE 83988-2 [182]
<b>Propiedades mecánicas</b>		
Resistencia a flexión y compresión	Prismas 4x4x16 cm <sup>3</sup>	EN 196-1 [175]
Resistencia a tracción	Cilindros 15 cm Ø, 15 cm altura	EN 12390-6 [183]
<b>Durabilidad</b>		
Penetración de cloruros ( <i>Ponding</i> )	Cilindros 7.5 cm Ø, 7.5 cm altura	ASTM C 1543 [184] ISO 1920-11 [185]
Determinación de contenido en cloruros	-	EN 14629 [186]
Penetración de cloruros. Método integral acelerado	Cubos 7x7x7 cm <sup>3</sup>	UNE 83992-2 EX [187]
Resistencia a sulfatos	Prismas 1x1x6 cm <sup>3</sup>	Koch-Steinegger [188]

Adicionalmente, la evaluación de la actividad puzolánica del residuo de carbón en el sistema puzolana/cal se realizó a partir de un método de análisis químico acelerado consistente en la adición de 1 g de puzolana a 75 mL de disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> y el mantenimiento de la mezcla a 40 °C durante el tiempo deseado de análisis [189]. Al finalizar el mismo, se procedió a la determinación de la concentración de calcio permanente en la disolución por valoración volumétrica con AEDT. Esto permitió el cálculo de la proporción de cal fijada por el residuo, para lo cual se realizaron las correcciones correspondientes mediante el análisis de un ensayo en blanco en condiciones análogas a las descritas.

Por último, el estudio de la resistencia a carbonatación se realizó sobre probetas de pastas de dimensiones  $1 \times 1 \times 6 \text{ cm}^3$  curadas a 28 días. Previamente a su exposición, las probetas se secaron a  $40^\circ\text{C}$  durante 24 horas y se mantuvieron almacenadas en un recipiente en condiciones del 65 % de humedad relativa. Tras ese periodo, se expusieron a un flujo de  $\text{CO}_2$  de 10 % de concentración durante 15 minutos, dos veces al día a lo largo de un periodo de 45 días.

### Técnicas instrumentales

La composición química elemental del residuo de carbón y el cemento OPC fue analizada por fluorescencia de rayos X (FRX) en el espectrómetro Phillips PW1404 expuesto en la Figura 3.4. Este se encuentra equipado con un tubo de rayos X de Sc/Mo y cinco cristales analizadores de LiF 220, LiF 200, Ge, PE y Px, que permiten analizar desde el oxígeno hasta el uranio.



Figura 3.4. Equipo de fluorescencia de rayos X Phillips PW1404.

La composición mineralógica de las muestras fue evaluada mediante difracción de rayos X (DRX). La adquisición de los datos se realizó en un difractómetro de rayos X Bruker AXS D8 Advance (Figura 3.5) sin monocromador, provisto de un ánodo de cobre operado a 3 kW ( $\text{Cu K}\alpha 1.2$ ) y un cátodo de wolframio. La intensidad de corriente aplicada al tubo generador de rayos X ha sido de 30 mA y el voltaje de 40 kV. Se ha empujado una rendija de divergencia fija de 0.5 mm. El instrumento cuenta con una rendija Soller primaria de  $2.5^\circ$  y un detector ultra rápido de rayos X "Lynxeye" que incluye una rendija anti dispersión de 3mm, una rendija Soller secundaria de  $2.5^\circ$  y un filtro de Ni K-beta (0.5%).



Figura 3.5. Difractómetro AXS D8 Advance (Bruker).



Figura 3.6. Analizador térmico Q600 (TA instruments).

Los análisis térmicos se llevaron a cabo en el analizador modelo Q600 de TA Instruments expuesto en la Figura 3.6. En este se realizaron medidas simultáneas de termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD). Los análisis se registraron entre  $20^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de  $100 \text{ mL}/\text{min}$ . Las muestras se colocaron en un crisol de platino, utilizando como referencia un segundo crisol vacío de las mismas características.

La morfología de las muestras se observó en un microscopio electrónico de barrido de marca Hitachi, modelo S4800 (Figura 3.7). Los análisis químicos puntuales por energías dispersivas de rayos X (EDX) realizados durante las observaciones se llevaron a cabo haciendo uso del espectrómetro EDX de la marca Bruker, modelo nano XFlash 5030, acoplado al microscopio. El espectrómetro posee una fuente de wolframio, un detector de silicio/litio y un analizador DX.

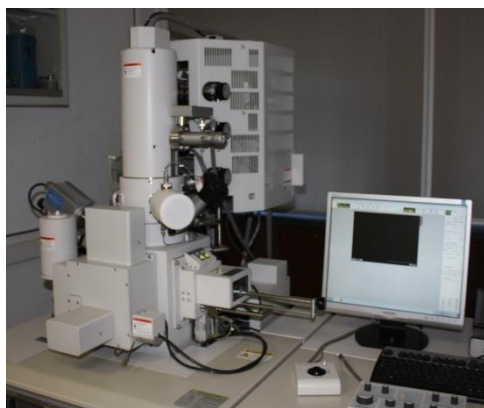


Figura 3.7. Microscopio electrónico Hitachi S4800.

El análisis por porosimetría de intrusión de mercurio (PIM) se realizó en un porosímetro de Micromeritics, modelo Autopore IV, expuesto en la Figura 3.8. Este modelo opera a presiones que alcanzan los 33000 psi (227.5 MPa), siendo capaz de medir diámetros de poro comprendidos entre 0.006 y 175  $\mu\text{m}$ .

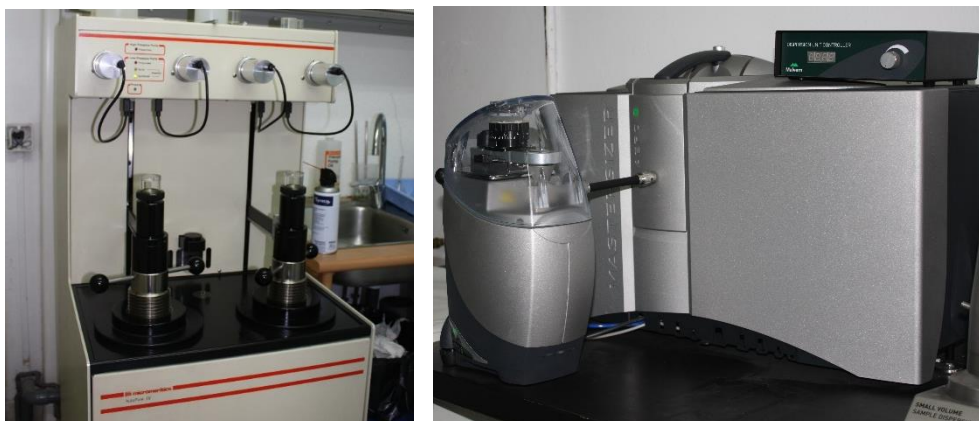


Figura 3.8. Porosímetro Autopore IV, micromeritics (izquierda) y difractómetro láser Mastersizer 3000 (derecha).

La distribución granulométrica de los materiales de partida se analizó en un difractómetro láser de tipo Mastersizer 3000 de la marca Malvern Panalytical (Figura 3.8) en vía seca, haciendo uso del accesorio Aero S. El instrumento cuenta con una fuente de luz roja de He-Ne (632.8 nm) y una fuente de luz azul LED (470 nm), y presenta un rango de medida comprendido entre 0.01  $\mu\text{m}$  y 3500  $\mu\text{m}$ .

Para el análisis del contenido total de cloruros se llevó a cabo una valoración potenciométrica haciendo uso de un valorador automático Mehtrom 888 Titrando equipado con un electrodo combinado de plata y un carrusel automático de 12 muestras, tal y como se muestra en la Figura 3.9. Las medidas electroquímicas para la monitorización de la corrosión se realizaron haciendo uso de un potencióstato modelo Autolab PGSTAT204, también mostrado en la Figura 3.9.





*Figura 3.9. Valorador Mehtrom 888 Tritando (izquierda) y potenciostato Autolab PGSTAT204 (derecha).*

Las resistencias a flexión de las probetas de pastas de cemento se ensayaron en una prensa NETZSCH (Alemania). En cuanto a las resistencias a compresión de pastas y morteros, estas se obtuvieron haciendo uso de una prensa IBERTEST AUTOTEST 200/10-SW. Ambos equipos se muestran en la Figura 3.10.



*Figura 3.10. Prensas empleadas en la determinación de las resistencias a flexión de pastas (izquierda) y a compresión de pastas y morteros (derecha).*



## 4. Resumen de resultados y discusión

En este capítulo se reúnen los resultados más relevantes de las investigaciones llevadas a cabo en esta tesis, las cuales se recogen en las publicaciones expuestas en el Anexo I. Para facilitar su discusión, los resultados se distribuyen en cinco apartados. Cabe destacar que dichos apartados no hacen referencia necesariamente a una única publicación, estando algunos de ellos compuestos por estudios contenidos en varios artículos, con la intención de facilitar una visión y discusión conjunta de los resultados que los componen.

Los apartados en los que se divide este capítulo, junto con las publicaciones relacionadas con cada uno de ellos son los siguientes:

- 4.1. Aptitud del residuo de carbón activado como puzolana y propiedades físico-mecánicas fundamentales de los eco-cementos binarios derivados  
Publicaciones relacionadas: I, II y VII
- 4.2. Transporte de agua e indicadores indirectos de durabilidad  
Publicaciones relacionadas: III y IV
- 4.3. Difusión de iones cloruro y efecto sobre la corrosión de armaduras  
Publicaciones relacionadas: IV y V
- 4.4. Comportamiento frente a la acción de la carbonatación  
Publicaciones relacionadas: II y VI
- 4.5. Resistencia al ataque por sulfatos  
Publicación relacionada: VII

### 4.1. Aptitud del residuo de carbón activado como puzolana y propiedades físico-mecánicas fundamentales de los eco-cementos binarios derivados

En este apartado se describen las capacidades del residuo de carbón activado como puzolana mediante la determinación de su actividad puzolánica, es decir, su capacidad de reacción con el hidróxido cálcico. A continuación, se resumen brevemente los efectos de la adición de la puzolana en los productos de hidratación de pastas de cementos binarios obtenidos con niveles de sustitución del 20 % y 50 % por residuo de carbón activado curadas a 28 días, al ser esta la edad de partida de los ensayos de durabilidad discutidos en las siguientes secciones. Por último, se detallan algunas de las propiedades físico-mecánicas de interés general de los cementos, en términos de su reología y resistencias mecánicas.

La Figura 4.1 muestra la **actividad puzolánica** del RCA, representada como el porcentaje de cal fijada por el residuo con respecto a la disolución saturada de cal en contacto con el mismo a diferentes tiempos de exposición. Como se comprueba en la gráfica, el RCA presenta una buena actividad puzolánica, fijando aproximadamente un 40 % de cal durante las primeras 24 horas de reacción y cercanas al 90 % a 90 días. Resulta interesante comprobar que la actividad puzolánica del RCA es muy similar a la de un metacaolín de alta pureza (MC), dando lugar incluso a mejores

valores a edades tempranas. En comparación con puzolanas tradicionales, se comprueba que el comportamiento del RCA se encuentra comprendido entre el de las cenizas volantes (CV) y el humo de sílice (HS) en tiempos de exposición de hasta 28 días, aunque a edades avanzadas (90 días) el comportamiento de todas ellas se encuentra dentro del mismo orden [189].

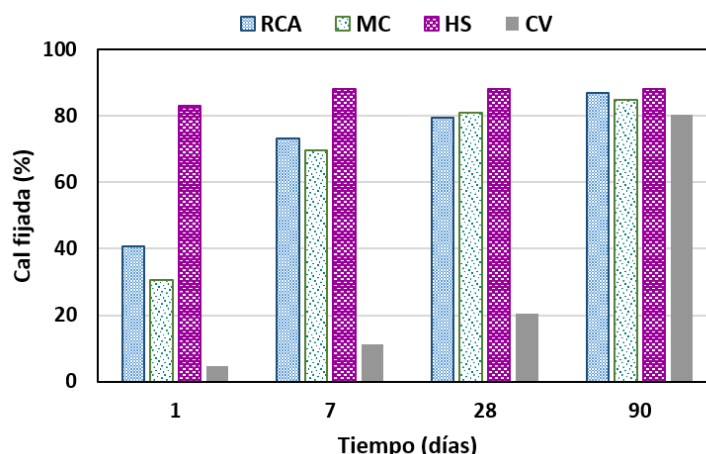


Figura 4.1. Comparación de la actividad puzolánica del residuo de carbón activado con respecto al metacaolín (MC), al humo de sílice (HS) y a las cenizas volantes (CV).

La adición del residuo de carbón activado al cemento provoca cambios significativos en sus **productos de hidratación**, tanto desde el punto de vista cualitativo, como cuantitativo. Dichos cambios se observan con claridad en los difractogramas de DRX expuestos en la Figura 4.2. La hidratación de las pastas OPC da lugar a los productos cristalinos típicos para este tipo de cementos, consistentes en portlandita y etringita, además de monocarboaluminato como fase AFm, el cual deriva de la reacción de los aluminatos con la calcita existente como componente minoritario en el cemento de partida, de la cual aún se muestra parte sin reaccionar en el difractograma. Asimismo, se observan señales de baja intensidad correspondientes a fases del cemento sin reaccionar, fundamentalmente belita y, en menor medida, ferrita. La hidratación de los cementos binarios da lugar a tres cambios notables en la hidratación con respecto al OPC. El primero de ellos es la presencia de señales pertenecientes a las fases inertes del RCA (cuarzo y mica). En segundo lugar, se percibe un descenso en la intensidad de las reflexiones atribuibles a la portlandita, que es especialmente acusado para las pastas RCA-50 y que viene justificado por su consumo en la reacción puzolánica, así como por el efecto de dilución del clinker. Por último, la mayor presencia de RCA y, por tanto, de aluminio, en los cementos binarios incrementa las señales imputables a las fases AFm, que en este caso se manifiestan en forma de una mezcla de monoacaroaluminato y hemiacaroaluminato. La presencia de este último es más evidente para los cementos RCA-50, ya que a medida que aumenta la sustitución de clinker por RCA se incrementa la relación aluminio/calcita. Este fenómeno no resulta extraño, ya que ha sido observado previamente en circunstancias similares en cementos ternarios elaborados con metacaolín y bajos contenidos en calcita, en los que la presencia de carbonato no es

suficiente para completar la formación de monocarboaluminato, dando lugar a otras fases AFm, entre ellas el hemicarboaluminato [190].

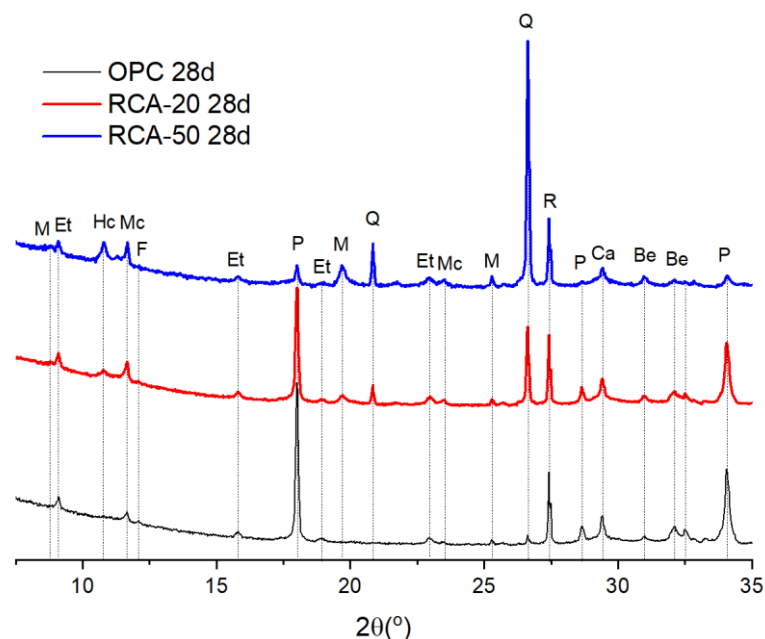


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de las pastas de cementos OPC, RCA-20 y RCA-50 hidratadas durante un periodo de 28 días. Be: belita, Ca: calcita, Et: etringita, F: ferrita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, M: mica, P: portlandita, R: rutilo (patrón interno), Q: cuarzo.

En la Tabla 4.1 se recogen las **propiedades físicas** relacionadas con la reología de las pastas de cementos recogidas en la normativa existente (EN 197-1) [36], así como los valores de demanda de agua de los correspondientes morteros. La adición de RCA deriva en un descenso de la trabajabilidad de las **pastas**, que se acentúa cuanto mayor es el porcentaje de adición incorporado, posiblemente asociado a la avidez por el agua característica de las arcillas contenidas en el residuo (metacaolinita y micas). Este efecto se observa claramente a través del incremento del valor de agua de consistencia normal (ACN) de las pastas, que asciende a ~10 % para el cemento RCA-20 y a ~30 % para el cemento RCA-50, con respecto al OPC. Para compensar estas discrepancias en la trabajabilidad, se decidió hacer uso de un aditivo plastificante en las cantidades necesarias para equiparar las consistencias de las pastas de cementos binarios a las del cemento OPC, las cuales han sido elaboradas con una relación a/c de 0.5 (Tabla 4.1.). En cuanto al inicio de fraguado (IF), este no se ha visto alterado por la inclusión de un 20 % de RCA, pero se ha podido observar un efecto de aceleración de la hidratación del cemento en torno a 20 minutos en el caso de las pastas RCA-50, el cual podría estar relacionado con la disminución de la proporción de yeso en el cemento binario. De forma similar, la expansión de las pastas (E) se ve ligeramente afectada para mayores niveles de sustitución de RCA, aunque el grado de expansión obtenido es, en ambos casos, de poca magnitud. Cabe destacar que ambos cementos binarios, RCA-20 y RCA-50, cumplen ampliamente con los límites fijados por la normativa europea EN 197-1, en lo que respecta al inicio de fraguado ( $IF \geq 45-60$  min) y a la expansión ( $E <$

10 mm) [36]. Asimismo, se observó que la demanda de agua de los **morteros** derivados de los cementos binarios, correspondiente a las cantidades de agua necesarias para obtener escurrimientos equivalentes al presentado por parte del mortero OPC elaborado con una relación a/c de 0.5, se incrementa en proporciones análogas a las observadas para el ACN de las pastas. Por ello, en los morteros utilizados en este estudio se adicionan las cantidades de aditivo superplastificante recogidas en la Tabla 4.1, las cuales corresponden a las cantidades requeridas para igualar los escurrimientos de los morteros RCA-20 y RCA-50 a los obtenidos con el mortero OPC a una relación a/c común para todos ellos, e igual a 0.5.

Tabla 4.1. *Propiedades físicas de las pastas y morteros bajo estudio.*

	<b>OPC</b>	<b>RCA-20</b>	<b>RCA-50</b>
<b>Pastas</b>			
ACN (g)	153	169	200
IF ( $\pm$ 5 min)	135	140	115
E (mm)	0.0	1.0	2.0
Aditivo (g)	0.0	4.0	7.5
<b>Morteros</b>			
Demanda de agua (g)	225	249	292
Aditivo (g)	0.0	4.0	5.9

ACN: Agua de Consistencia Normal, IF: Inicio de Fraguado, E: Expansión

La Figura 4.3 representa la evolución de la **resistencia a compresión** con el tiempo de los morteros derivados de los cementos bajo estudio hasta 90 días de curado. De acuerdo con esta, todos los morteros incrementan su resistencia con el tiempo, tendiendo a la estabilización a partir de 28 días de curado. No obstante, se ha observado que la adición de RCA conlleva una merma en la resistencia a la compresión que se incrementa con el nivel de sustitución. Esta pérdida es muy elevada inicialmente, con reducciones del 26 % y del 70 % a un día de curado para los morteros RCA-20 y RCA-50, respectivamente, en comparación con los valores de los morteros OPC, lo cual estaría relacionado con el efecto de dilución del cemento y la carencia de producción de portlandita para que tenga lugar el inicio de la reacción puzolánica a esta edad. Sin embargo, a edades avanzadas (28-90 días) se comprueba que dicha pérdida se estabiliza en torno al 10 % para las probetas de RCA-20, mientras que en los morteros RCA-50 se sitúa alrededor del 40 %. Por tanto, en ambos casos la reducción obtenida es inferior al nivel de sustitución de cemento, poniendo en evidencia el efecto de la reacción puzolánica. A pesar de la disminución en las resistencias, los valores obtenidos a 28 días para los cementos RCA-20 (63 MPa) son lo suficientemente elevados como para que estos cementos puedan ser clasificados dentro de la misma clase resistente a la del cemento OPC de partida (52.5), de acuerdo con las exigencias establecidas por la normativa europea [36]. Por el contrario, las pérdidas experimentadas en los morteros RCA-50 (cuya resistencia a compresión asciende a 41 MPa) obligaría a que este cemento tuviese que ser rebajado a una clasificación de tipo 32.5. Estos resultados contrastan con los obtenidos para adiciones tradicionales como las cenizas volantes

o las escorias, en donde su uso suele conllevar una mejora de las resistencias mecánicas [191,192]. Sin embargo, en las adiciones de base metacaolinita, se encuentran resultados muy variables en la bibliografía, entre los que no resulta extraño descubrir ejemplos en los cuales las resistencias se ven perjudicadas, especialmente para arcillas con bajos contenidos en caolinita y altos porcentajes de sustitución de clínker [60,193–196].

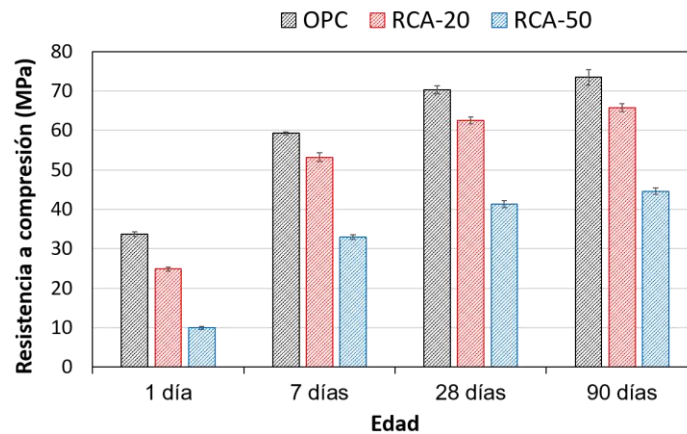


Figura 4.3. Evolución de la resistencia a compresión de los diferentes morteros bajo estudio.

#### 4.2. Transporte de agua e indicadores indirectos de durabilidad

El objetivo de esta sección es la descripción de las propiedades físicas relacionadas con el transporte de agua a través de los morteros preparados por adición de RCA. Dada la importancia que tiene el agua como fluido portador de agentes agresivos en el material, con este estudio se pretende conocer de forma indirecta las propiedades durables de los morteros elaborados con los cementos binarios a través de ciertos indicadores como la porosidad, la absorción capilar o la permeabilidad de su matriz. En la Tabla 4.2 se recogen los valores obtenidos en los diferentes ensayos realizados con este fin.

En primer lugar, se ha podido comprobar mediante la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio (PIM), que los cementos binarios presentan una mayor **porosidad total**, dando así lugar a menores densidades aparentes. Este efecto es moderado para los morteros RCA-20, en donde se percibe un incremento de la porosidad del 7 %, mientras que para los morteros RCA-50 este valor asciende hasta el 29 %. Esta circunstancia probablemente se deba al efecto de dilución asociado a la adición de la puzolana, de forma que el bajo contenido en metacaolín en el RCA (aproximadamente 13 %) no es capaz de dar lugar a un volumen de productos de hidratación derivados de la reacción puzolánica lo suficientemente alto para compensar la reducción en la cantidad de cemento de partida, lo cual es habitual en cementos con altos contenidos de adiciones [132]. Dicho efecto, explicaría también el descenso en las resistencias mecánicas, para las cuales es bien sabido que están inversamente relacionadas con el volumen de poros [126].

Tabla 4.2. Valores de las propiedades estudiadas relacionadas con el transporte de agua en los morteros bajo estudio.

<i>Propiedad</i>	<i>OPC</i>	<i>RCA-20</i>	<i>RCA-50</i>
<b><i>Densidad aparente (g/cm<sup>3</sup>)</i></b>	2.16	2.15	2.08
<b><i>Porosidad total-PIM (%)</i></b>	11.95	12.78	15.36
<b><i>Tamaño medio de poro-PIM (μm)</i></b>	0.069	0.049	0.040
<b><i>Absorción total de agua (%)</i></b>	6.93	7.66	9.13
<b><i>Coefficiente de absorción capilar (cm/min<sup>0.25</sup>)</i></b>	0.050	0.038	0.044
<b><i>Penetración de agua bajo presión máxima (mm)</i></b>	7.2	20.0	52.5
<b><i>Penetración de agua bajo presión media (mm)</i></b>	3.6	6.5	15.8
<b><i>Retracción por secado a 28 días (%)</i></b>	0.08	0.08	0.12

Otra de las consecuencias del incremento de porosidad es el aumento en la capacidad de **absorción de agua** de los morteros (ver Tabla 4.2). Los valores obtenidos para este parámetro alcanzan incrementos del 11 % y 32 % en los morteros RCA-20 y RCA-50 con respecto al mortero OPC. Estos siguen, por tanto, la misma tendencia que los obtenidos en la determinación de la porosidad por PIM, aunque se observan incrementos ligeramente mayores en materia de absorción de agua que posiblemente estén relacionados con la capacidad de absorción adicional aportada por las arcillas del residuo. En cualquier caso, los valores de absorción de agua de los morteros bajo estudio se encuentra por debajo de los límites máximos recomendados (< 10 %) para materiales de base cemento [16,197,198].

Por el contrario, y como es habitual en cementos con adiciones puzolánicas, la red porosa de los morteros se caracteriza por un menor **tamaño medio de poro** a medida que se adiciona RCA. Dicho efecto se reconoce con claridad en la Figura 4.4, en la que se describen las curvas de distribución obtenidas por PIM, en donde los poros se clasifican como capilares ( $\emptyset < 0.05 \mu\text{m}$ ) y macroporos ( $\emptyset > 0.05 \mu\text{m}$ ). En ellas se distingue que a medida que se incrementa la adición de RCA se produce un desplazamiento de las curvas de distribución de poro hacia menores tamaños, que se traduce en un descenso de tamaño medio del 29 % y 42 % para los morteros

RCA-20 y RCA-50, respectivamente, en relación al OPC. Por tanto, esto resulta en un incremento en la proporción de poros capilares con respecto a los macroporos, siendo de esperar que se produzcan variaciones significativas en los fenómenos de transporte de estas matrices, al ser los poros capilares los responsables principales de este tipo de propiedades.

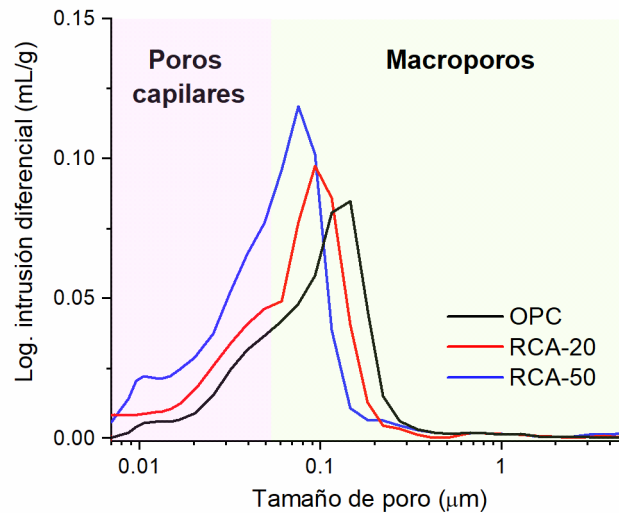


Figura 4.4. Distribución del tamaño de poro de los morteros obtenida por porosimetría de intrusión de mercurio.

Con el objeto de analizar la interconectividad de los poros se realizaron medidas de **resistividad eléctrica** durante la hidratación de los morteros hasta 28 días, las cuales se exponen en la Figura 4.5. De acuerdo con esta, a medida que transcurre la hidratación, se produce un incremento en la resistividad en todos los morteros, el cual tiene su origen en la precipitación de los productos de hidratación y la consiguiente obstrucción al paso del agua y, por tanto, al transporte de iones y electricidad a través de la matriz. Los morteros RCA-20 y RCA-50 presentan valores de resistividad menores al OPC en los primeros días de hidratación, propios del efecto de dilución. No obstante, al finalizar la primera semana de reacción la tendencia se invierte y son los cementos binarios los que dan lugar a morteros con mayor resistencia al paso de la corriente eléctrica, al tener lugar el inicio de la reacción puzolánica con la consiguiente precipitación de productos de hidratación secundarios. Como resultado, la resistividad medida a 28 días para los morteros RCA-20 es del orden de 2.5 veces la obtenida para los morteros OPC, y se incrementa en aproximadamente un factor de 5 en los morteros RCA-50. Estos resultados dan muestra de la notable capacidad del RCA para provocar un descenso en la interconectividad y un incremento en la complejidad de la red porosa [199–201].

Una de las principales consecuencias derivadas del aumento en el refinamiento de la microestructura de los morteros se encuentra en su aptitud para el transporte de agua por **capilaridad**. En la Figura 4.6 se recogen los resultados obtenidos de absorción capilar con respecto a la raíz cuarta del tiempo, siguiendo el modelo desarrollado por Villagrán et al. [202]. De acuerdo con la Figura, la evolución de la capilaridad de todos los morteros presenta un buen comportamiento lineal con respecto a la raíz cuarta del tiempo hasta aproximadamente 12

$\text{min}^{0.25}$ , por lo que se han podido calcular los coeficientes de absorción capilar a través de sus pendientes en este rango, los cuales se recogen en la Tabla 4.2. A partir de estos se comprueba que, efectivamente, el incremento en la complejidad y tortuosidad en los morteros RCA-20 tiene un efecto positivo en la velocidad de absorción capilar, disminuyendo su coeficiente de absorción capilar en un 24 % con respecto al del OPC y, por tanto, mejorando su resistencia a la penetración de agua a través de este mecanismo. En cambio, los morteros RCA-50 presentan un comportamiento muy similar al del mortero OPC, a pesar de poseer una distribución de poro más fina que la de las probetas RCA-20. Sin embargo, hay que considerar que, mientras que los morteros OPC y RCA-20 muestran porosidades similares, en los morteros RCA-50 este parámetro aumenta considerablemente. De esta forma, la velocidad de absorción capilar en las probetas RCA-50 se incrementaría debido al gran volumen de huecos accesibles en el material, que podría estar contrarrestando el efecto de ralentización en el transporte de agua causado por el refinamiento de la estructura porosa. Este tipo de comportamiento no resulta excepcional, puesto que existen ejemplos de puzolanas (cenizas volantes, metacaolín o cenizas de aceite de palma) cuya aplicación en altos porcentajes puede dar lugar a incrementos en la absorción capilar [172,203,204].

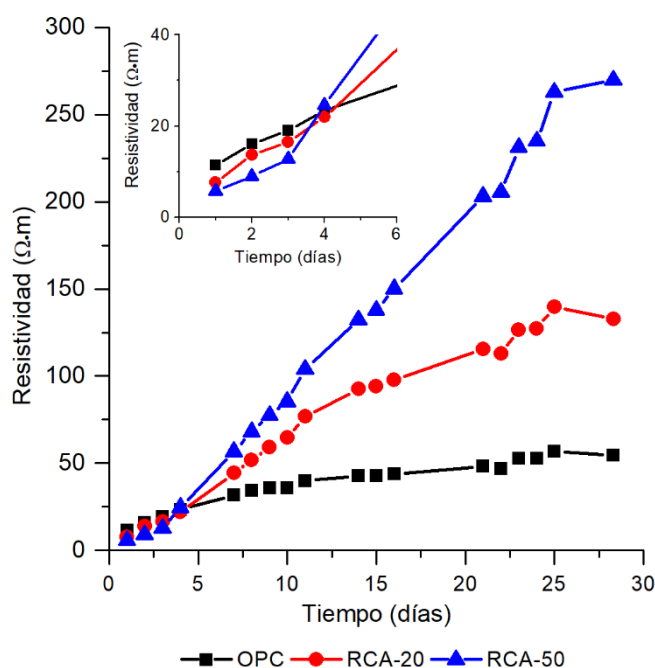


Figura 4.5. Evolución de la resistividad en los morteros durante su hidratación.

Sin embargo, la **penetración de agua bajo presión** se ve indudablemente incrementada con la adición de cantidades crecientes de RCA, tanto en los valores de penetración medios como en los máximos mostrados en la Tabla 4.2. No obstante, si se comparan los resultados obtenidos con los requisitos establecidos para hormigones por la Instrucción Española de hormigón estructural (EHE-08), se puede comprobar que los morteros RCA-20 cumplen los requerimientos establecidos para ser considerados impermeables al agua en todo tipo de clases de exposición ambiental (penetración máxima < 30 mm, penetración media < 20 mm para exposiciones en



zonas de carrera de marea y ambientes químicos altamente agresivos; penetración máxima < 50 mm, penetración media < 30 mm para otros ambientes) [205]. Los morteros RCA-50, si bien cumplen los límites fijados para la profundidad media, presentan una profundidad máxima demasiado elevada para ser considerados como suficientemente impermeables, especialmente en ambientes altamente agresivos como los ambientes marinos en zonas de carrera de marea o aquellos con alto riesgo de ataque químico.

Por último, la **retracción por secado** de los morteros RCA-20 es prácticamente equivalente a la exhibida por los morteros OPC, llegando a alcanzar ambos una contracción total a 28 días de aproximadamente un 0.08 % con respecto a las dimensiones originales (Tabla 4.2). Los morteros RCA-50 muestran una retracción significativamente mayor, que asciende a ~0.12 %, lo cual supone una retracción un 50% mayor a la mostrada por las probetas OPC y RCA-20. Este aumento podría estar asociado al aumento en la demanda de agua que implica la incorporación de elevadas cantidades de RCA, así como por la mayor porosidad total, que facilita la eliminación de agua al exterior. Este incremento en los morteros RCA-50 es similar al observable en otras puzolanas como el humo de sílice [206] o las escorias de alto horno [207] en altos porcentajes de sustitución.

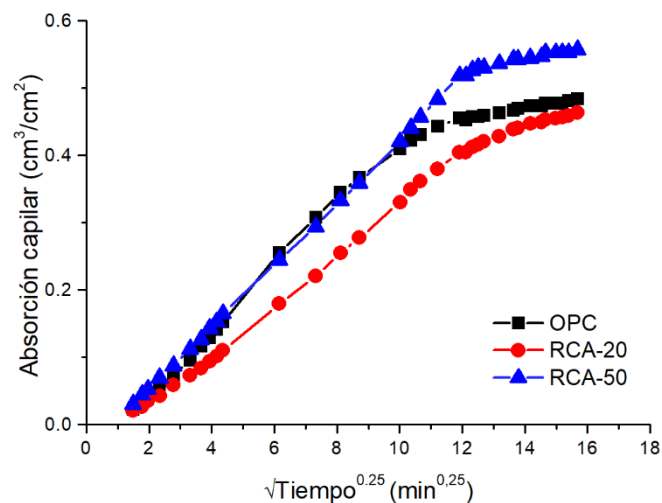


Figura 4.6. Absorción capilar de agua respecto a la raíz cuarta del tiempo para los morteros estudiados.

#### 4.3. Difusión de iones cloruro y efecto sobre la corrosión de armaduras

Esta sección trata de comprender los efectos de la adición de RCA en el transporte de cloruros en matrices de morteros, así como las consecuencias que esto supone para la corrosión de armaduras de acero embebidas en ellos. Para lograr este objetivo, se han llevado a cabo los siguientes estudios: i) la determinación de los coeficientes de difusión de los iones cloruro a través de los morteros, ii) la evaluación del contenido crítico de cloruros capaz de iniciar la corrosión de las armaduras, y iii) el cálculo de la vida útil para cada tipo de mortero a partir de los parámetros anteriores.

### Difusión de iones cloruro

La Figura 4.7 muestra los perfiles de iones cloruro analizados sobre muestras tomadas a diferentes profundidades en probetas de mortero expuestas a una disolución concentrada de NaCl (30 g/L) durante 90 días, de acuerdo con el método descrito por la norma ASTM C 1543 [184]. En ella se puede observar que los perfiles se caracterizan por un descenso en la concentración de iones cloruro a medida que se avanza hacia mayores profundidades. Sin embargo, este descenso es más pronunciado en los morteros que contienen RCA, encontrándose en estos concentraciones de iones cloruro cercanas a cero en las capas más internas (0.02 % y 0.03 %, para RCA-20 y RCA-50, respectivamente), en contraste con los altos valores correspondientes a los morteros OPC (0.21 %).

Generalmente se considera que el transporte de iones cloruro en materiales de base cemento se rige por el mecanismo de difusión [208]. Por ello, suele emplearse la segunda ley de difusión de Fick para definir la evolución de la concentración de iones con la profundidad a través del denominado coeficiente de difusión aparente,  $D_{ap}$ , haciendo uso de la denominada “función error”:

$$C_{x,t} = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{ap}t}} \right) \right] \quad (8)$$

En donde  $C_{x,t}$  corresponde a la concentración del ion a una profundidad  $x$  y un tiempo  $t$ , y  $C_0$  indica la concentración del ion en superficie. El ajuste de los perfiles a la ecuación 8 se muestra en la Figura 4.7, en la cual se incluyen los coeficientes de difusión aparente calculados a partir de esta. Los coeficientes de difusión aparente descienden a medida que se incrementa el contenido de RCA, probando con ello que su adición supone una mejora en las resistencias a la penetración de cloruros en los morteros resultantes. Dicho incremento en la resistencia resulta especialmente destacable en el caso de los morteros RCA-50, en los cuales el coeficiente de difusión aparente es aproximadamente un orden de magnitud inferior al mostrado por los morteros OPC. En cualquier caso, de acuerdo con la definición de Baroghel-Bouny et al. [209], ambos morteros RCA-20 y RCA-50 presentan valores de coeficiente de difusión aparente lo suficientemente elevados como para que puedan considerarse como materiales altamente durables en este aspecto ( $5 > D_{ap} > 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ), mientras que los morteros OPC se clasificarían como de baja resistencia a cloruros ( $50 > D_{ap} > 10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ). No obstante, ha de tenerse en cuenta que dichos criterios de clasificación son orientativos, puesto que fueron definidos originalmente para matrices de hormigón.

Las reducciones obtenidas en los coeficientes de difusión aparente de los morteros con adición de RCA se encuentran en consonancia con los resultados obtenidos para puzolanas de tipo metacaolinita [139,149,208,210–214], en donde su mayor resistencia a la penetración de cloruros se atribuye en gran medida a la mayor aportación de alúmina y, por tanto, a su capacidad de captación de cloruros por reacción con las fases AFm. Este fenómeno se ha observado también en los morteros bajo estudio, el cual puede comprobarse a partir de los

termogramas expuestos en la Figura 4.8. En esta se compara la capa más externa de los morteros, altamente expuesta a la disolución de cloruros, y la capa más interna analizada, con menor grado de exposición. En todos los casos se distingue en la capa interna (14 mm) las señales características de la etringita (Et) y los geles C-S-H (80 °C), así como de las fases AFm (140 °C y 250 °C) procedente fundamentalmente de los carboaluminatos (Mc) [215]. Asimismo, se observa una señal intensa en los morteros OPC y RCA-20 centrada a 450 °C, correspondiente a la portlandita, la cual no se distingue en los morteros RCA-50, debido a que el alto contenido de RCA deriva en su consumo total por parte de la reacción puzolánica.

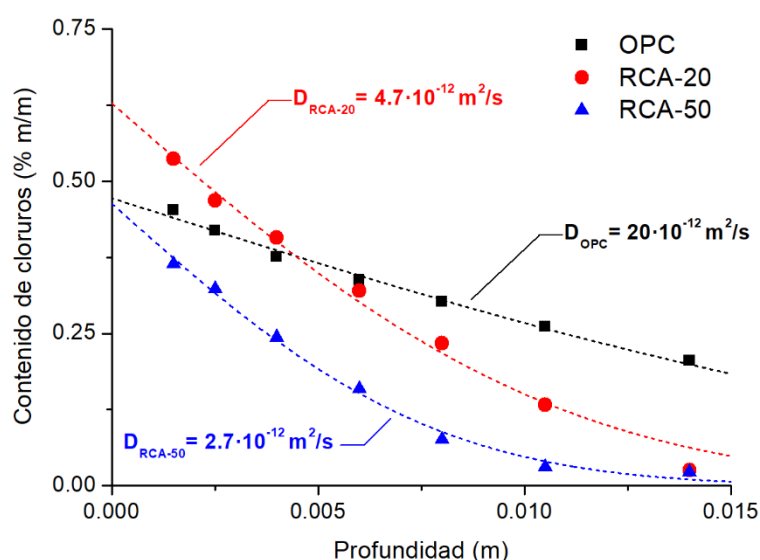
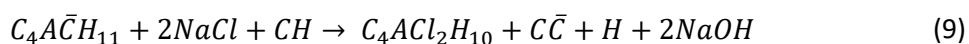


Figura 4.7. Perfiles de cloruro obtenidos experimentalmente, ajuste de los mismos a la función error (líneas discontinuas) y coeficientes de difusión aparente.

Las curvas termogravimétricas obtenidas en la capa superior (1.5 mm) se caracterizan por la aparición de una banda ancha a 330 °C acompañada de la pérdida de la banda de los carboaluminatos a 250 °C, y el desplazamiento de la señal de 140 °C hacia menores temperaturas (en torno a 120 °C). Estas transformaciones son muestra de la reacción de los carboaluminatos con los iones cloruros para dar lugar a la formación de sal de Friedel (Fs) [149,216]. El proceso puede resumirse en la ecuación 9:



A partir de las pérdidas de peso de los termogramas, se ha realizado una estimación de la cantidad de cloruros retenidos como sal de Friedel en las capas superiores. Los datos obtenidos indican que los morteros OPC, RCA-20 y RCA-50 retienen aproximadamente el 8 %, 45 % y 23 % de los cloruros en esta forma, respectivamente. Por ello, puede concluirse que la adición de RCA resulta efectiva para la retención de iones cloruro mediante su reacción química con el monocarboaluminato. Sin embargo, cabe destacar que los morteros RCA-50, a pesar de proporcionar un mayor aporte de alúmina, dan lugar a una menor formación de sal de Friedel.

El motivo puede radicar en que la producción de sal de Friedel puede verse limitada para los morteros RCA-50 debido a sus bajos contenidos en portlandita, la cual, de acuerdo con la ecuación 9, es requerida también en la reacción. Este hecho puede comprobarse en las curvas de TG de los morteros RCA-20 (Figura 4.8), en donde al mismo tiempo que se evidencia la formación de sal de Friedel mediante el incremento de la señal a 330 °C, se muestra un consumo significativo en la señal de portlandita.

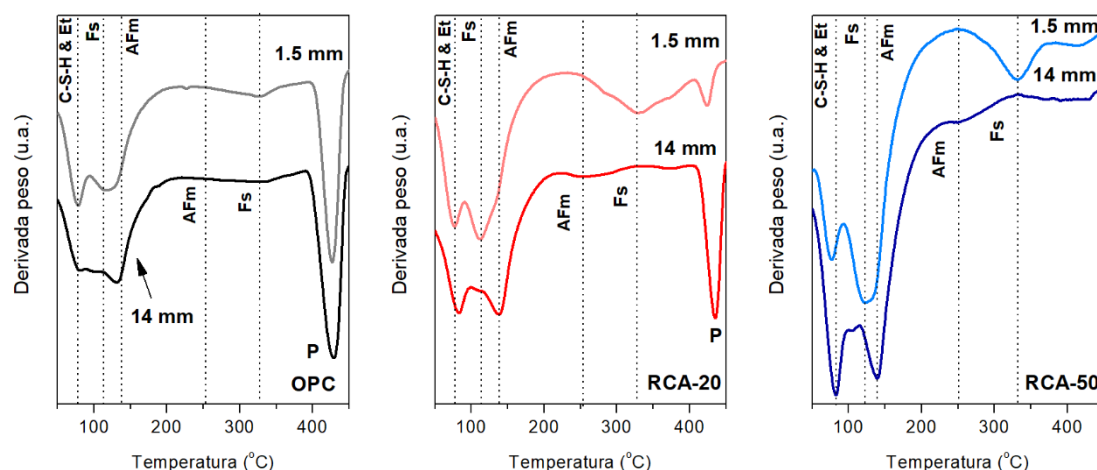


Figura 4.8. Comparación de la derivada de las curvas termogravimétricas obtenidas de la capa superficial (1.5 mm) e interna (14 mm) de los morteros OPC (izquierda), RCA-20 (centro) y RCA-50 (derecha). Et: etringita, Fs: sal de Friedel, P: portlandita.

Si bien la retención de iones cloruro en forma de sal de Friedel parece tener un papel clave en la resistencia al transporte de cloruros en los morteros elaborados con RCA, el hecho de que el menor valor de coeficiente de difusión aparente se haya encontrado en los morteros RCA-50 pone en evidencia la existencia de otros mecanismos influyentes en la obstrucción al transporte de los iones cloruro. Habitualmente en cementos con adiciones, dicho mecanismo viene dado por el incremento en la complejidad de la red porosa. Como se estudió en el apartado previo, el uso de RCA como puzolana da lugar a un refinamiento de la microestructura que se manifiesta en un descenso en el tamaño medio de poro del 29 % y el 42 % para los morteros RCA-20 y RCA-50, respectivamente, en comparación con los obtenidos para el OPC (ver Tabla 4.2). Como consecuencia, los morteros elaborados con cementos binarios presentan una red porosa con mayor complejidad y tortuosidad, lo que se traduce en un incremento de la resistividad eléctrica a medida que aumenta el nivel de sustitución de RCA, como pudo comprobarse en la Figura 4.5. Ese hecho resulta de gran relevancia para el transporte de cloruros, puesto que existe una estrecha correlación entre el fenómeno de difusión y la resistividad eléctrica, siendo estos inversamente proporcionales [217–219]. Por tanto, los elevados incrementos de resistividad exhibidos por los morteros RCA-50 (del orden de 5 veces mayores a los correspondientes a los morteros OPC), estarían relacionados con descensos significativos en los coeficientes de difusión.

En definitiva, el uso de RCA como puzolana tiene resultados positivos en la resistencia al transporte de cloruros que se originan por la acción combinada de la retención química de los iones en forma de sal de Friedel y la complejidad de la red porosa, siendo este último factor más influyente a medida que se incrementa el contenido de puzolana.

### Contenido crítico de cloruros

En este apartado se describen los resultados obtenidos tras someter a los morteros preparados con los cementos objeto de esta tesis al ensayo de corrosión acelerado descrito en la norma UNE 83992-2 EX [187]. Los morteros fueron expuestos a la migración inducida de iones cloruro a través de su matriz mediante la aplicación de una fuente de potencial, aplicada como se muestra en la Figura 4.9, hasta detectar la corrosión de las armaduras embebidas en su interior mediante medidas electroquímicas. Es importante señalar que los resultados obtenidos en este ensayo presentan una importante variabilidad dentro de la misma serie (formada por seis especímenes de igual composición), lo cual no se aleja de lo habitual en este tipo de experimentos debido a la naturaleza estocástica del proceso de corrosión y a la heterogeneidad característica de los materiales de base cemento [141]. Por ello, se ha adoptado un planteamiento estadístico en este estudio, de forma que los datos presentados se han calculado para dos niveles de probabilidad de corrosión: 50 % y 10 %.

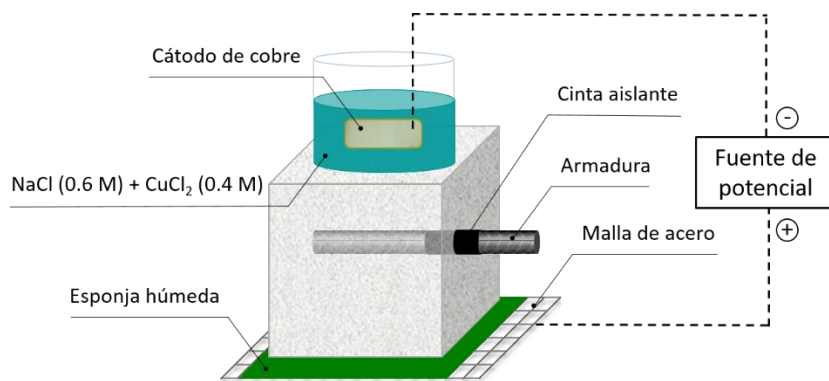


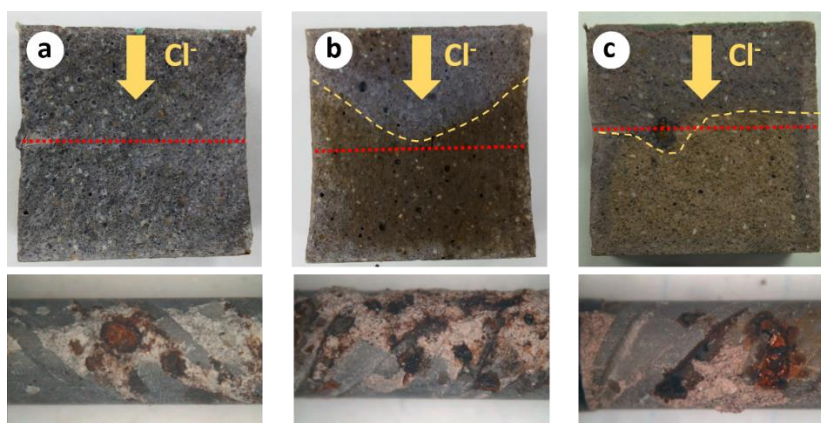
Figura 4.9. Esquema del método integral acelerado empleado.

Tabla 4.3. Tiempo de inicio de corrosión ( $t_{corr}$ ) y contenido crítico de cloruros ( $Cl_{crit}$ ) calculado para niveles de probabilidad de corrosión del 10 % y del 50 %.

<b>Mortero</b>	<b><math>t_{corr}</math> (h)</b>		<b><math>Cl_{crit}</math> (% cemento)</b>	
	<b>10 % probabilidad</b>	<b>50 % probabilidad</b>	<b>10 % probabilidad</b>	<b>50 % probabilidad</b>
<b>OPC</b>	148	235	0.96	1.92
<b>RCA-20</b>	199	211	0.18	1.66
<b>RCA-50</b>	237	352	0.10	0.64

En la Tabla 4.3. se exponen los tiempos de inicio de corrosión registrados durante el ensayo acelerado. En este se comprueba que la adición de RCA tiende a retrasar el inicio de la corrosión, aunque no es posible distinguir un patrón claro para un nivel de probabilidad del 50%, debido a la amplia dispersión de los resultados. Sin embargo, para un límite de probabilidad del 10%, se observa una clara tendencia ascendente a medida que se incrementa el contenido de RCA. Estos resultados concuerdan con los discutidos en la sección previa para la difusión natural de cloruros, en la cual se estableció que el transporte de estos iones se encuentra restringido en los morteros elaborados con cementos mezcla, los cuales dan lugar a coeficientes de difusión aparente de cloruros más reducidos.

Sin embargo, como se observa en la Figura 4.10, el frente de penetración de cloruros en el momento de inicio de la corrosión en las muestras de OPC ocupa toda la sección de la probeta. Por el contrario, con la incorporación de la puzolana se observa claramente que el límite del frente se sitúa aproximadamente en la posición en la que se encuentra la armadura. Es decir, aunque el avance de los iones cloruro se vea ralentizado por el efecto del RCA, una vez los iones alcanzan la superficie de la armadura, esta inicia su corrosión rápidamente. Esto implica que la adición de RCA provoca el descenso del umbral de iones cloruro que es requerido para iniciar la corrosión. Este efecto se puede comprobar a partir de los valores de contenido crítico de cloruros recogidos en la Tabla 4.3, que corresponden a la concentración de iones cloruro resultante del análisis de muestras de mortero tomadas en la interfaz mortero-acero al finalizar el ensayo. Efectivamente, el incremento del nivel de sustitución de RCA viene acompañado de una marcada reducción en el umbral de cloruros, que alcanza descensos del orden del 80 % y 90 % para los morteros RCA-20 y RCA-50, respectivamente, a un nivel de probabilidad de corrosión del 10 %.



*Figura 4.10. Frente de penetración de cloruros (línea amarilla discontinua) revelado tras la aplicación de nitrato de plata y aspecto de las armaduras tras su corrosión correspondiente a las muestras a) OPC, b) RCA-20 y c) RCA-50. La posición del acero en las probetas se indica como una línea de puntos roja.*

Para comprender este fenómeno hay que tener en cuenta que las reservas de hidróxido cálcico en cementos que contienen adiciones puzolánicas tienden a consumirse parcial o totalmente, dando lugar a un descenso en la alcalinidad de la disolución de los poros y en la

capacidad tampón del sistema, lo cual tiende a provocar una reducción en el umbral de cloruros [140,150,151]. Asimismo, aunque la captura de iones cloruro en forma de sal de Friedel reduce el riesgo de corrosión al disminuir la cantidad de iones cloruro libres en el sistema, este compuesto puede ser inestable a bajos niveles de pH.

### Cálculo de la vida útil

A la vista de los resultados expuestos anteriormente, el uso de RCA como puzolana presenta dos efectos opuestos en materia de resistencia al ataque por cloruros: el incremento de la resistencia al transporte de los iones a través de la matriz, y el descenso en la concentración de cloruros requerida para iniciar la corrosión de las armaduras. En estas circunstancias, resulta difícil extraer conclusiones firmes con respecto al impacto del RCA en la prevención de la corrosión. Por tanto, para obtener una respuesta concluyente a esta cuestión es necesario llevar a cabo predicciones de vida útil.

El cálculo de la vida útil se ha realizado de acuerdo al modelo descrito por Tuutti, en el que el proceso de corrosión se divide en dos etapas: ii) el periodo de iniciación, el cual se corresponde al tiempo requerido para iniciar la destrucción de la capa de pasivación de las armaduras y ii) el periodo de propagación, en donde tiene lugar la corrosión de forma activa [135,220,221]. El modelo ha sido diseñado para un entorno marino, asumiendo una concentración superficial de cloruros de 2.67 % por peso de cemento. Los cálculos se han realizado considerando un recubrimiento del acero de 4 cm.

El tiempo de iniciación se ha calculado a partir de la segunda ley de Fick de difusión, aplicando los coeficientes de difusión aparente y el contenido crítico de cloruros recogidos en las Figura 4.7 y la Tabla 4.3. Los resultados se presentan en la Tabla 4.4, en la cual puede verse que la etapa de iniciación tiende a retrasarse para los morteros RCA-20, mientras que los morteros RCA-50 muestran un comportamiento variable en función del nivel de probabilidad, exhibiendo valores en el rango de los obtenidos para los morteros OPC.

Tabla 4.4. Tiempo de iniciación ( $t_i$ ) calculado para los morteros considerados en este estudio.

<b>Mortero</b>	<b><math>t_i</math> (años)</b>	
	<b>10 % probabilidad</b>	<b>50 % probabilidad</b>
<b>OPC</b>	1.5	9.8
<b>RCA-20</b>	1.6	22
<b>RCA-50</b>	2.2	6.9

El periodo de propagación viene definido por la pérdida progresiva de sección en las armaduras debida a la corrosión del acero, la cual se define por la ecuación 10:

$$P_{corr} = \alpha \cdot 0.0116 \int_0^t i_{corr}(t) dt \quad (10)$$

En donde  $P_{corr}$  representa la penetración de la corrosión en mm,  $\alpha$  simboliza el factor de picadura e  $i_{corr}(t)$  hace referencia a la relación de la densidad de corriente con el tiempo, la cual se ha obtenido a través de la dependencia de esta con el contenido crítico de cloruros obtenida experimentalmente. El progreso de la corrosión de las armaduras para cada tipo de formulación se representa en la Figura 4.11, en la cual se puede comprobar que los morteros que contienen RCA dan lugar a una reducción significativa en la velocidad de deterioro de las barras de acero. La pérdida de sección de las armaduras depende de la velocidad a la que los iones cloruros se acumulan en su entorno, por lo que los morteros RCA-50, al presentar un menor coeficiente de difusión aparente, compensan en esta etapa los bajos contenidos críticos de cloruro observados. Finalmente, esto provoca que el nivel de corrosión predicho a largo plazo en los morteros RCA-50 no difiera en gran medida de los exhibidos por los morteros RCA-20. No obstante, dado que los morteros RCA-20 aportan una mejor protección a cortas edades de exposición y retrasan el inicio de corrosión, podría considerarse que estos presentan un comportamiento más adecuado.

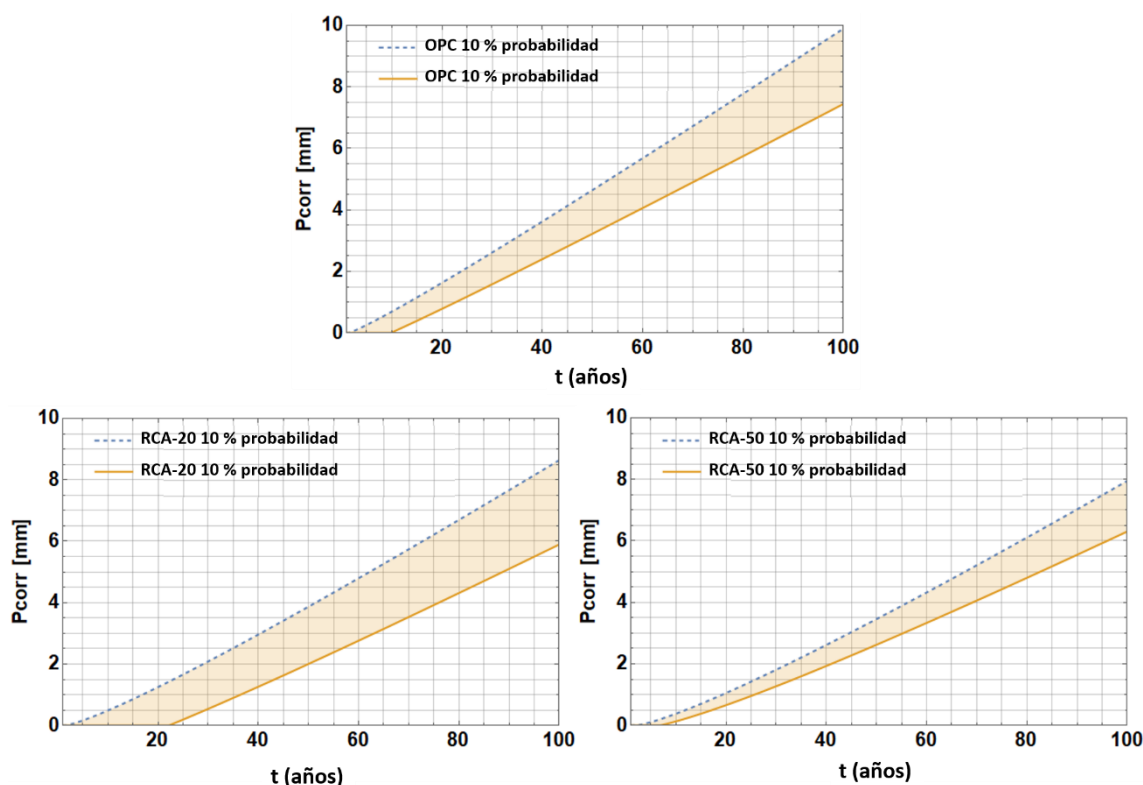


Figura 4.11. Propagación de la corrosión en el tiempo para los morteros estudiados.

#### 4.4. Comportamiento frente a la acción de la carbonatación

A lo largo de este apartado se recopilan los resultados más significativos relacionados con la evaluación de la resistencia a carbonatación de los cementos binarios elaborados con RCA. La sección se centra en el estudio de pastas de cemento sometidas a un ensayo de tipo acelerado,



en condiciones controladas de concentración de  $\text{CO}_2$  (10%) y humedad relativa (65 %), derivado de las publicaciones II y VI. Asimismo, se ha añadido un breve subapartado incluyendo algunos resultados obtenidos en matrices de tipo mortero expuestas a condiciones de carbonatación natural, con el objeto de conocer el comportamiento de los cementos frente a la acción del  $\text{CO}_2$  en un escenario más cercano al que experimentaría una estructura en servicio.

#### Carbonatación de pastas: método acelerado

Las variaciones en el frente de carbonatación experimentadas a lo largo del ensayo de carbonatación acelerada, se revelaron mediante aplicación de una disolución de fenolftaleína en la sección transversal de las probetas de pastas elaboradas con los cementos bajo estudio. Los resultados expuestos en la Figura 4.12 indican que las pastas OPC no muestran signos significativos de carbonatación mediante este método, pudiendo distinguirse únicamente un ligero frente carbonatado al final de los 45 días de exposición. Por el contrario, se comprueba que con la adición de RCA se incrementa la susceptibilidad a la carbonatación. De esta forma, resulta posible identificar el frente de carbonatación en las pastas RCA-20 tras 17 días de ensayo, el cual se intensifica a 45 días, sobrepasando levemente al mostrado por las pastas OPC. Sin embargo, el mayor avance por parte del  $\text{CO}_2$  en la probeta se percibe indudablemente en las pastas RCA-50, en las cuales la reacción del  $\text{CO}_2$  con la pasta muestra signos claros de desarrollo a 7 días de exposición, los cuales terminan afectando a la práctica totalidad de la probeta al finalizar el experimento.

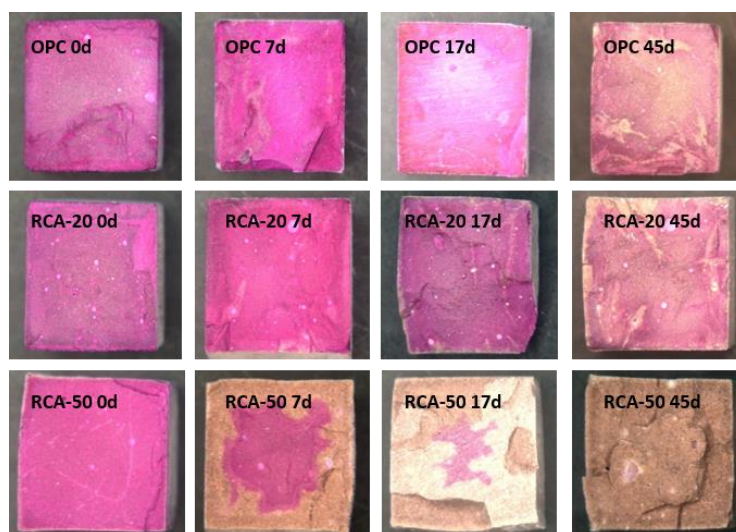


Figura 4.12. Variación de color experimentada en la sección transversal de los diferentes tipos de pastas sometidas al ensayo de carbonatación acelerada tras aplicar una disolución de fenolftaleína.

La Figura 4.13 muestra la evolución del frente de carbonatación con respecto a la raíz del tiempo para cada tipo de formulación, observándose que presentan una excelente relación lineal entre ellas, siguiendo la primera ley de difusión de Fick [156]. A partir de la pendiente de las rectas obtenidas se ha calculado la velocidad de carbonatación para cada tipo de formulación. Esta asciende a  $0.761 \text{ mm/día}^{0.5}$  para las pastas RCA-50, la cual es aproximadamente 6 veces superior a la calculada en las pastas RCA-20 ( $0.126 \text{ mm/día}^{0.5}$ ). Por el

contrario, la velocidad de carbonatación de las pastas OPC es prácticamente despreciable ( $0.043 \text{ mm/día}^{0.5}$ ) en relación a las anteriores. Cabe destacar que el valor tomado para el frente de carbonatación en las muestras RCA-50 a 45 días corresponde a la mitad de la longitud de la sección (5 mm), al haber sido esta totalmente carbonatada. Por ello, el valor de la velocidad de carbonatación calculado para estas pastas proporciona una estimación conservadora, puesto que podrían haberse obtenido frentes de carbonatación más profundos con probetas de mayor sección al final del experimento.

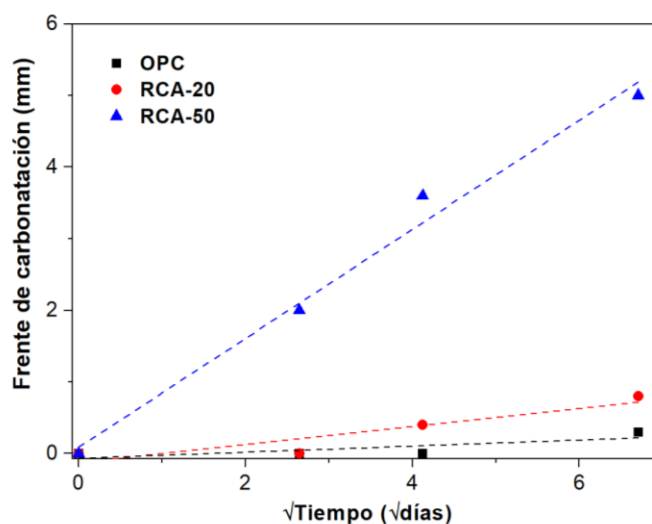


Figura 4.13. Evolución del frente de carbonatación con respecto a la raíz del tiempo.

El efecto de la carbonatación en las propiedades mecánicas se expone en la Figura 4.14, en la que se refleja que la resistencia a compresión de las pastas OPC no se ve perjudicada por la exposición a  $\text{CO}_2$ , observándose incluso un ligero incremento de esta a los 45 días. Al contrario, la carbonatación de las pastas derivadas de los cementos binarios se ve afectada negativamente al final del ensayo de carbonatación acelerado, observándose una pérdida de resistencias tras 45 días de exposición de aproximadamente un 12 % con respecto a los valores iniciales, tanto para las pastas RCA-20 como RCA-50.

Con objeto de comprender los cambios que tienen lugar en la composición de las muestras por efecto de la exposición, la reacción de carbonatación se monitorizó mediante termogravimetría. La Tabla 4.5 recoge las concentraciones de portlandita y calcita calculadas a partir de dichas determinaciones, así como la pérdida de peso experimentada en la región de  $50\text{-}300^\circ\text{C}$  correspondiente a productos de hidratación del tipo geles C-S-H, etringita o aluminatos cálcicos hidratados. En las pastas OPC se distingue una leve disminución del contenido de portlandita durante 45 días de exposición, el cual asciende aproximadamente un 5 % de la concentración inicial ( $t = 0$  días). Sin embargo, el consumo de portlandita se incrementa a medida que aumenta el nivel de sustitución por RCA, observándose un descenso en su contenido del 16 % y del 47 % para las pastas RCA-20 y RCA-50, lo cual estaría en concordancia con la evolución de los frentes de carbonatación observados en la Figura 4.12.

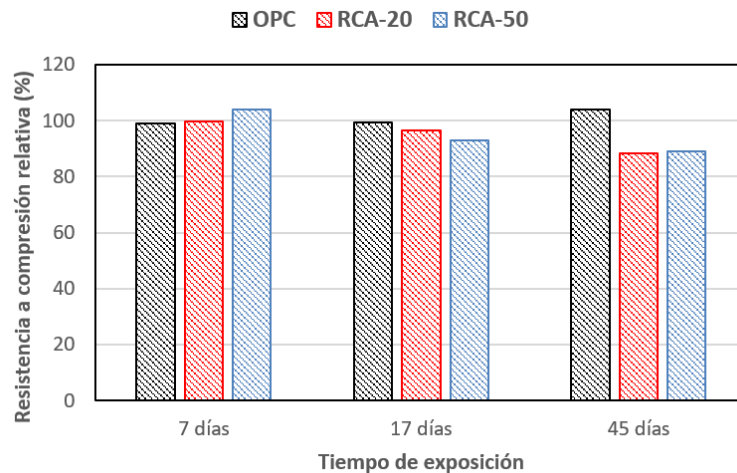


Figura 4.14. Variación de la resistencia a compresión relativa a los valores presentados previamente a la exposición.

El consumo de portlandita viene acompañado en todos los casos de un incremento en la concentración de calcita, evidenciando con ello la reacción de la portlandita con el dióxido de carbono y la consecuente precipitación de carbonatos. No obstante, mientras que en las pastas OPC y RCA-20 los incrementos en la concentración de calcita son moderados, en las pastas RCA-50 se observa un aumento drástico, del orden de 5 veces mayor al contenido de partida. Asimismo, la pérdida de peso experimentada en la región 50-300 °C es prácticamente nula en las muestras OPC y RCA-20, pero se reduce considerablemente en las pastas RCA-50. Este hecho, unido al gran incremento de calcita, sugiere que en las pastas RCA-50 no solo la portlandita se ve afectada por la exposición al dióxido de carbono, sino que otras fases cálcicas como los geles C-S-H o la etringita sufren los efectos de la carbonatación.

Tabla 4.5. Concentración (%) de portlandita y calcita en las pastas bajo estudio, calculada por termogravimetría al inicio y final del ensayo de carbonatación acelerado.

	OPC	RCA-20	RCA-50
<b>Portlandita (% muestra)</b>			
0 días	14.5	13.0	6.6
45 días	13.7	10.9	3.5
<b>Calcita (% muestra)</b>			
0 días	6.5	6.7	6.1
45 días	13.7	10.6	30.7
<b>Fases hidratadas (% pérdida 50-300 °C)</b>			
0 días	10.91	11.46	10.82
45 días	10.98	11.41	7.54

### Carbonatación de morteros: exposición natural

La exposición natural de los morteros tuvo lugar en la ciudad de Madrid en un ambiente externo no protegido durante un año, en el cual se observaron concentraciones de  $\text{CO}_2$  atmosférico de  $460 \pm 40$  ppm y se registraron valores de humedad relativa de  $57 \pm 15$  % [222]. El frente de carbonatación observado tras un año de exposición para los morteros derivados de los cementos bajo estudio se muestra en la Figura 4.15. En esta se comprueba que el efecto de la carbonatación en las probetas es cualitativamente análogo al discutido previamente en el ensayo en condiciones aceleradas. De esta forma, se observa una aceleración del avance del frente de carbonatación a medida que se incrementa el porcentaje de sustitución de RCA en los cementos utilizados, que resulta moderada para los morteros RCA-20 pero que se incrementa significativamente en el caso de los morteros RCA-50.

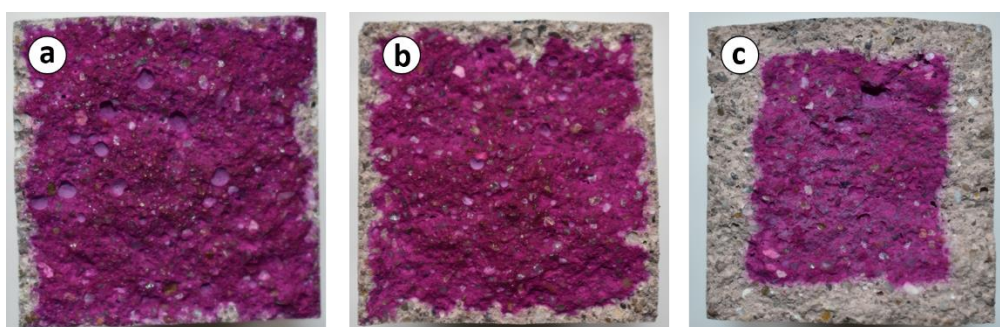


Figura 4.15. Ensayo de fenolftaleína aplicado a morteros de tipo a) OPC, b) RCA-20 y c) RCA-50 expuestas a un ensayo de carbonatación natural durante 1 año.

La velocidad de carbonatación se calculó por aplicación de la primera ley de Fick, a partir de la evolución del frente con respecto a la raíz del tiempo, de forma análoga a la expuesta en el apartado previo. Los valores calculados ascienden a  $1.2 \text{ mm/año}^{0.5}$ ,  $1.8 \text{ mm/año}^{0.5}$  y  $5.3 \text{ mm/año}^{0.5}$  para los morteros OPC, RCA-20 y RCA-50, respectivamente. De acuerdo con las clasificaciones propuestas por algunos autores [223–225], los morteros OPC y RCA-20 estarían considerados como materiales con una elevada resistencia a la carbonatación (velocidades inferiores a  $3 \text{ mm/año}^{0.5}$ ), mientras que los morteros RCA-50 estarían comprendidos en una clasificación inferior, como materiales con buena resistencia a la carbonatación (velocidades comprendidas entre  $3 \text{ mm/año}^{0.5}$  y  $6 \text{ mm/año}^{0.5}$ ). Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que esta clasificación sería orientativa, al estar basada en criterios definidos para su aplicación en hormigones.

A diferencia de lo indicado en el ensayo acelerado, los morteros sometidos a la exposición atmosférica natural desarrollan resistencias a compresión superiores a las del inicio del experimento, tal y como se muestra en la Figura 4.16. Este hecho estaría relacionado con la reducción de la porosidad y el consiguiente incremento de la densidad (Tabla 4.6) de los morteros como consecuencia de la captura de  $\text{CO}_2$  en forma de carbonatos. Cabe destacar que los morteros OPC muestran un marcado descenso en la porosidad accesible, a pesar de los bajos frentes de carbonatación observados. Esto sugiere que este tipo de morteros presentan una

mayor eficiencia en el bloqueo de los poros en las zonas más superficiales, lo que contribuiría a las bajas velocidades de carbonatación con respecto a las observadas para los morteros elaborados con cemento mezcla, hecho ya observado por Sanjuán et al. [153]. Este fenómeno cobra más sentido a la vista de las concentraciones de calcita calculadas por termogravimetría, expuestas en la Tabla 4.6. En esta se distingue que el incremento de calcita al final del experimento no se diferencia en gran medida para los tres tipos de mortero estudiados, a pesar de existir un elevado contraste entre los frentes de carbonatación exhibidos. Por tanto, la proporción de carbonato cálcico precipitado por milímetro de avance del frente de carbonatación resulta muy superior en el caso de las probetas OPC (y en menor medida en las probetas RCA-20) en comparación con las de tipo RCA-50, dando así lugar a una capa externa más densa que dificulta la progresión del ataque. Otra diferencia relevante observable a partir del análisis térmico es que en todos los morteros se observan signos de reacción con el  $\text{CO}_2$ , no solo por parte de la portlandita, sino también por parte de las fases tipo geles C-S-H, etringita o AFm, a juzgar por el descenso en la pérdida de peso en el rango comprendido entre 50 y 300 °C. No obstante, este efecto resulta más acusado en los morteros RCA-50, en donde la portlandita llega a consumirse por completo durante la exposición, haciendo así más susceptibles a las fases restantes del ataque por acción del  $\text{CO}_2$ .

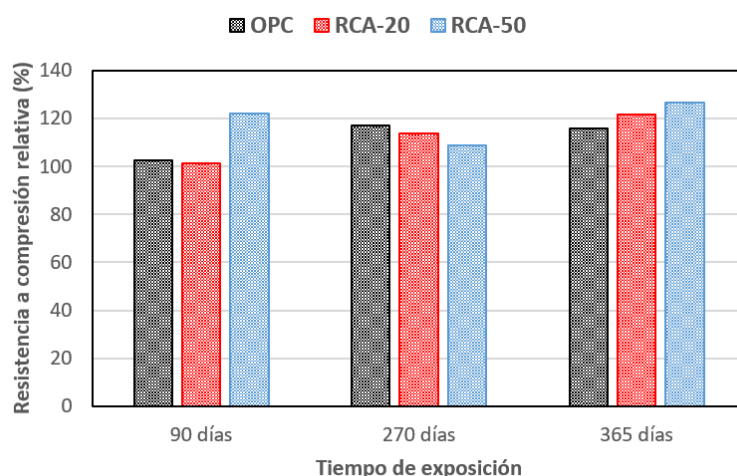


Figura 4.16. Evolución de la resistencia a compresión de los morteros sometidos a diferentes periodos de exposición natural relativa a los valores correspondientes al inicio del experimento.

En general, el comportamiento exhibido por los cementos estudiados, tanto en forma de pastas o morteros, se encuentra dentro de lo previsto para cementos con adiciones minerales, para los cuales las bajas resistencias a la carbonatación suponen habitualmente una sus mayores debilidades debido a su menor reserva alcalina. Por tanto, es posible encontrar en la bibliografía resultados similares a los obtenidos para los cementos binarios con RCA en otros cementos con adiciones como cenizas volantes [191,226], escorias de alto horno [153,192], metacaolinita [227] u otros residuos de base metacaolinita como los lodos papeleros [228,229].

Tabla 4.6. Evolución de las propiedades estudiadas al inicio (0 días) y final (1 año) de la exposición natural de morteros.

<b>Propiedad</b>	<b>OPC</b>	<b>RCA-20</b>	<b>RCA-50</b>
<b>Densidad aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>			
Inicial	2.16	2.15	2.08
Final	2.21	2.20	2.11
<b>Porosidad accesible (%)</b>			
Inicial	13.1	13.7	17.1
Final	8.3	12.1	16.3
<b>Portlandita (% muestra)</b>			
Inicial	3.6	2.7	0.3
Final	3.1	1.6	0.0
<b>Calcita (% muestra)</b>			
Inicial	0.8	0.4	0.4
Final	3.7	4.3	4.1
<b>Fases hidratadas (% pérdida 50-300 °C)</b>			
Inicial	4.3	4.2	4.1
Final	3.5	3.4	2.6

#### 4.5. Resistencia al ataque por sulfatos

El objetivo de este apartado es evaluar el comportamiento de pastas de cemento elaboradas con RCA expuestas a la acción de iones sulfato aplicando el método de Koch-Steinegger, el cual se basa en el seguimiento de las resistencias a flexión de probetas sumergidas en una disolución de sulfato sódico de concentración 44.1 g/L con respecto a probetas análogas curadas en agua. De forma adicional, se estudian los cambios experimentados por las pastas a consecuencia de su exposición en lo que respecta a su composición química y a su estructura porosa. Asimismo, estos estudios se complementan con cálculos de modelización termodinámica.

La Figura 4.17 recoge el aspecto de las probetas sometidas a la exposición a sulfato sódico a diferentes edades. En esta se observa que las pastas OPC y RCA-20 muestran signos de deterioro a partir 56 días de exposición, los cuales resultan más severos para las pastas RCA-20, y consisten en la formación de fisuras en las esquinas y aristas que terminan derivando en la pérdida de pasta. En cambio, en las pastas RCA-50, aunque los daños se perciben a edades de exposición más tempranas (14 días), el deterioro de las probetas se limita a la fisuración de algunas de sus aristas, sin dar muestras aparentes de que se produzca un incremento de los daños con el tiempo de exposición.



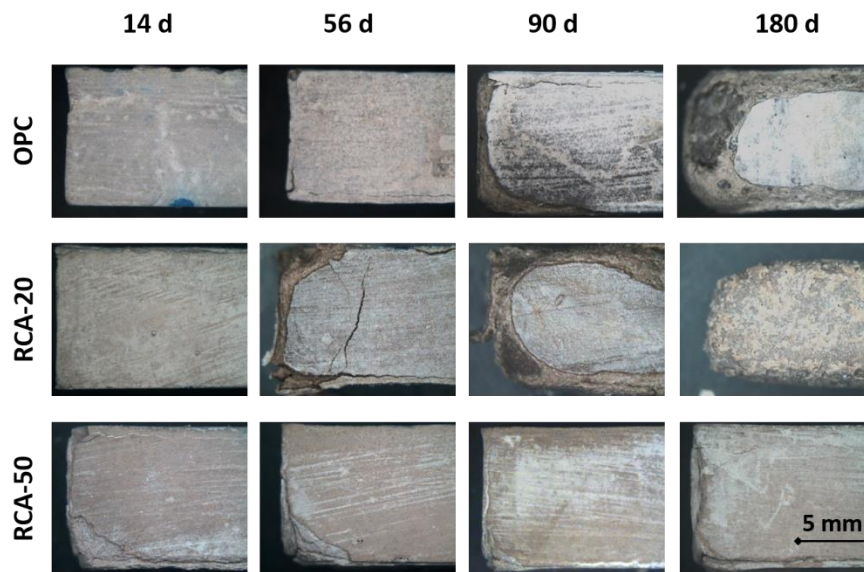


Figura 4.17. Aspecto visual de las pastas sumergidas en disolución de sulfato sódico a diferentes edades de exposición.

Siguiendo el método de Koch-Steinegger, la capacidad resistente de las pastas frente a la acción de los iones sulfato se evaluó mediante el cálculo del índice de corrosión, el cual se define como la relación existente entre la resistencia a flexión de las probetas sumergidas en la disolución de sulfatos con respecto a probetas equivalentes curadas en agua, para un periodo de exposición dado. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.7, en donde se observa una tendencia concordante con el nivel de deterioro observado visualmente en las probetas, de forma que se obtienen índices de corrosión inferiores a la unidad (lo cual denota una pérdida de resistencia a flexión) en cuanto se perciben daños en ellas, los cuales se reducen al agravarse su estado. De acuerdo con el criterio establecido por el método de Koch-Steinegger, se consideran cementos resistentes a sulfatos a aquellos cuyos índices de corrosión a 56 días de exposición sean superiores o iguales a 0.7. De acuerdo con esto, únicamente el cemento RCA-50 cumpliría esta condición, no solo a 56 días, sino también a edades de exposición más avanzadas. No obstante, los valores obtenidos se encuentran muy cercanos al límite establecido por el método, por lo que el uso del cemento RCA-50 debería realizarse con precaución en ambientes en los que se anticipe la presencia de sulfatos.

Estos resultados discrepan con los encontrados en la literatura con respecto al uso de arcillas calcinadas como puzolana, las cuales tienden a dar lugar a mejoras en la resistencia a sulfatos [71,75,167,230,231]. Sin embargo, presentan una cierta similitud con los cementos elaborados con escorias de alto horno, para los cuales solamente se obtienen mejores comportamientos frente a la exposición a sulfatos para altos niveles de sustitución de clínker [232–234].

Tabla 4.7. Índices de corrosión calculados para las pastas bajo estudio a diferentes edades de exposición a sulfatos.

<b>Edad de exposición(días)</b>	<b>OPC</b>	<b>RCA-20</b>	<b>RCA-50</b>
<b>14</b>	2.0	1.1	0.8
<b>56</b>	0.6	0.5	0.9
<b>90</b>	0.4	-	0.7
<b>180</b>	0.0	-	0.7

La Figura 4.18 refleja la evolución de los parámetros que describen la red porosa de los diferentes tipos de probetas sumergidas en agua y en la disolución de sulfatos hasta 56 días. Las propiedades de las pastas antes de la exposición, siguen una tendencia análoga a la discutida en el apartado 4.2 para morteros, mostrando un incremento en la porosidad acompañado de un descenso en el tamaño medio de poro a medida que aumenta el nivel de sustitución por RCA. Tras la exposición a 56 días, tanto la porosidad total como el tamaño medio de poro disminuyen, particularmente en las pastas OPC y RCA-20. En estas se observa que el cambio afecta fundamentalmente a la región de los macroporos, la cual disminuye en mayor grado en las pastas expuestas a sulfatos que en las curadas en agua a la misma edad, manifestando la precipitación de fases de tipo sulfato en la matriz. Por el contrario, en las pastas RCA-50 la disminución en la porosidad con respecto a las pastas curadas en agua es de poca magnitud y se centra en los poros capilares pequeños, lo que hace que su tamaño medio se incremente ligeramente. Este hecho concuerda con la evolución del deterioro observado en las pastas ya que, de acuerdo con los estudios realizados por Ikumi et al. [235], los materiales caracterizados por redes porosas altamente refinadas, como es el caso de las pastas RCA-50, son más susceptibles de sufrir daños al inicio de la exposición. Esto ocurre debido a que el alto gradiente de concentraciones existente provoca un ingreso abrupto de los iones en la matriz, que causa a su vez la precipitación repentina de los productos de reacción en los poros capilares durante su transporte, antes de que alcancen los poros de mayor tamaño, tal y como se observa en la Figura 4.18 para las probetas RCA-50. En cambio, las pastas OPC y RCA 20 presentan una red menos compleja que permitiría el transporte de los iones hasta los poros de mayor tamaño, donde su cristalización es más estable, lo cual explicaría el descenso de la proporción de macroporos en estas probetas y la ausencia de daños a edades tempranas. Asimismo, las pastas RCA-50 se caracterizan por presentar una porosidad total considerablemente mayor a la correspondiente a las probetas OPC y RCA-20, lo que puede ser beneficioso a largo plazo al exhibir una mayor capacidad para albergar fases sólidas precipitadas a causa de la exposición.



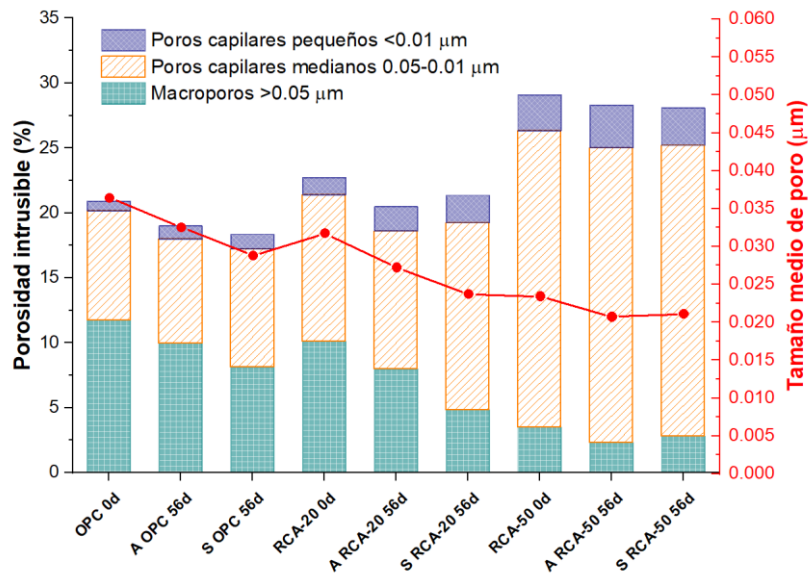


Figura 4.18. Comparación de la evolución de la porosidad total y el tamaño medio de poro de las muestras estudiadas por PIM tras su curado en agua (A) y su exposición a sulfatos (S).

Aunque la porosidad sea un parámetro clave en la resistencia al ataque por sulfatos, la composición química de las pastas también tiene un papel de gran relevancia. Las pastas curadas en agua se caracterizan por un descenso en la proporción de portlandita a medida que se incrementa el nivel de sustitución por RCA, así como por un mayor desarrollo de las fases AFm, en donde la presencia del hemicarboaluminato se hace más evidente con el aumento de contenido de RCA, tal y como se discutió en el apartado 4.1 y se muestra en la Figura 4.19. El efecto de la exposición a sulfatos se evidencia en forma de un incremento notable en la reflexión correspondiente a la etringita y en la presencia de una pequeña señal atribuible al monosulfoaluminato en todas las pastas estudiadas.

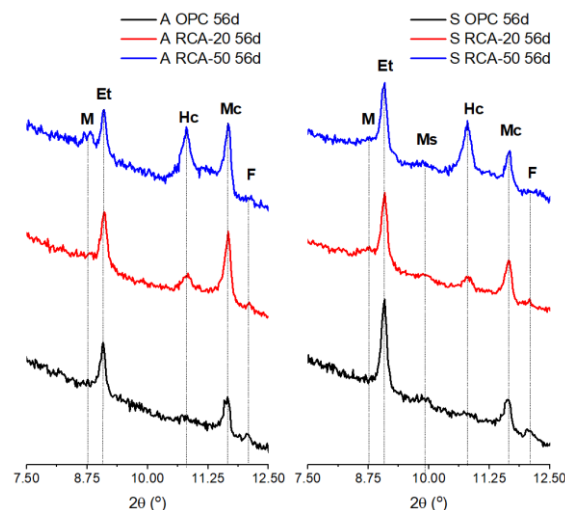
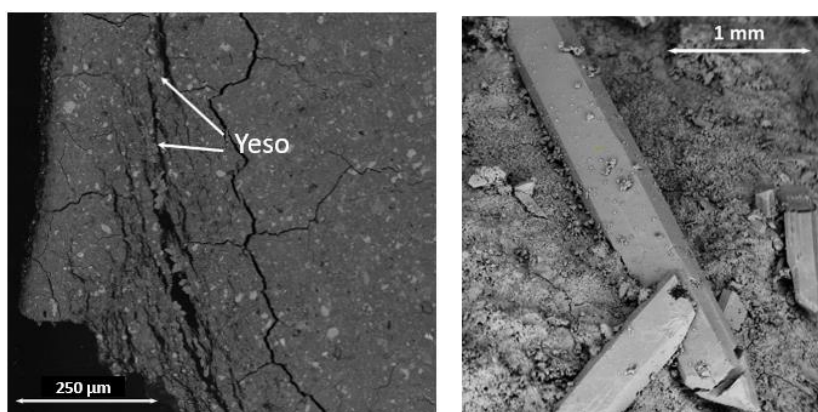


Figura 4.19. Detalle de los difractogramas de las muestras curadas en agua (izquierda) y sumergidas en sulfatos (derecha) durante 56 días de exposición. Et: etringita, F: ferrita, Hc: hemicarboaluminato, M: mica, Mc: monocarboaluminato, Ms: monosulfoaluminato.

Las observaciones realizadas por microscopía electrónica muestran que en las zonas próximas a la superficie en la sección transversal de las pastas OPC y RCA-20, en donde se concentra el deterioro, se encuentran abundantes depósitos de yeso (Figura 4.20). Asimismo, en estas probetas se produjeron importantes fracturas por efecto de la exposición, en donde se pudieron observar grandes cristales prismáticos de yeso, como los expuestos en la Figura 4.20. Estos fenómenos no se observaron en las probetas de tipo RCA-50, encontrándose únicamente depósitos de etringita en las zonas dañadas. Como consecuencia de la presencia de yeso, las probetas OPC y RCA-20 exhiben una acumulación de azufre en las zonas cercanas a la superficie más intensa a la observable en las probetas RCA-50 [163,164,236].



*Figura 4.20. Ejemplos de depósitos de yeso en la sección de las pastas RCA-20 a 90 días de exposición (izquierda) y de la formación de cristales de yeso en las zonas fracturadas de las probetas OPC (derecha).*

Con el objeto de comprender la función de la composición química de las pastas en su resistencia a sulfatos, se ha llevado a cabo la modelización termodinámica del proceso mediante la aplicación del programa informático GEMS3 [237–239] y la base de datos CEMDATA18 [240]. Inicialmente se ha estudiado la evolución de las fases tras su exposición a una disolución de sulfato sódico, asumiendo un estado de equilibrio. En contacto con los iones sulfato, los cálculos predicen la desestabilización de las fases que contienen aluminio, comenzando por los hemicarboaluminatos y monocarboaluminatos, y la portlandita para dar lugar a la formación de etringita, seguida por la precipitación de yeso en el caso de las pastas con alto contenido en calcio (OPC y RCA-20). Cuantitativamente, la proporción de etringita formada aumenta significativamente a medida que se incrementa el contenido de RCA, debido al mayor aporte de aluminio. Las predicciones se ajustan a los resultados habituales en este tipo de exposiciones [236,241], y en general, son coherentes con los resultados experimentales obtenidos, aunque cabe destacar que el modelo no predice la formación de monosulfoaluminato observada mediante DRX.

No obstante, tal y como se expuso en el apartado 1.5, el daño resultante del ataque por sulfatos tiene su origen en la supersaturación de la disolución de poro ocasionada por el crecimiento de cristales en estado de confinamiento y, por tanto, en una situación de no equilibrio, en donde las predicciones anteriores no son de aplicación. Por ello, se han realizado

cálculos adicionales simulando esta situación, en donde la formación de etringita se encuentra limitada. Los resultados de la evolución de las fases para cada tipo de pasta, así como los índices de saturación con respecto a la etringita, se muestran en la Figura 4.21. La interacción de las pastas con la disolución de sulfatos mostrada en la figura se ha modelizado utilizando el método habitual para este tipo de exposiciones [236,242], asumiendo que el centro de la probeta está en contacto con cantidades muy pequeñas de disolución y que estas cantidades se incrementan gradualmente hasta alcanzar la superficie. De acuerdo con los resultados, al suprimir la formación de etringita por efecto de la exposición, las fases AFm reaccionan para dar monosulfoaluminato en todas las pastas estudiadas, explicando con ello la detección de señales atribuibles a este compuesto en los análisis de DRX realizados y demostrando la generación de situaciones de crecimiento confinado y supersaturación en las muestras estudiadas.

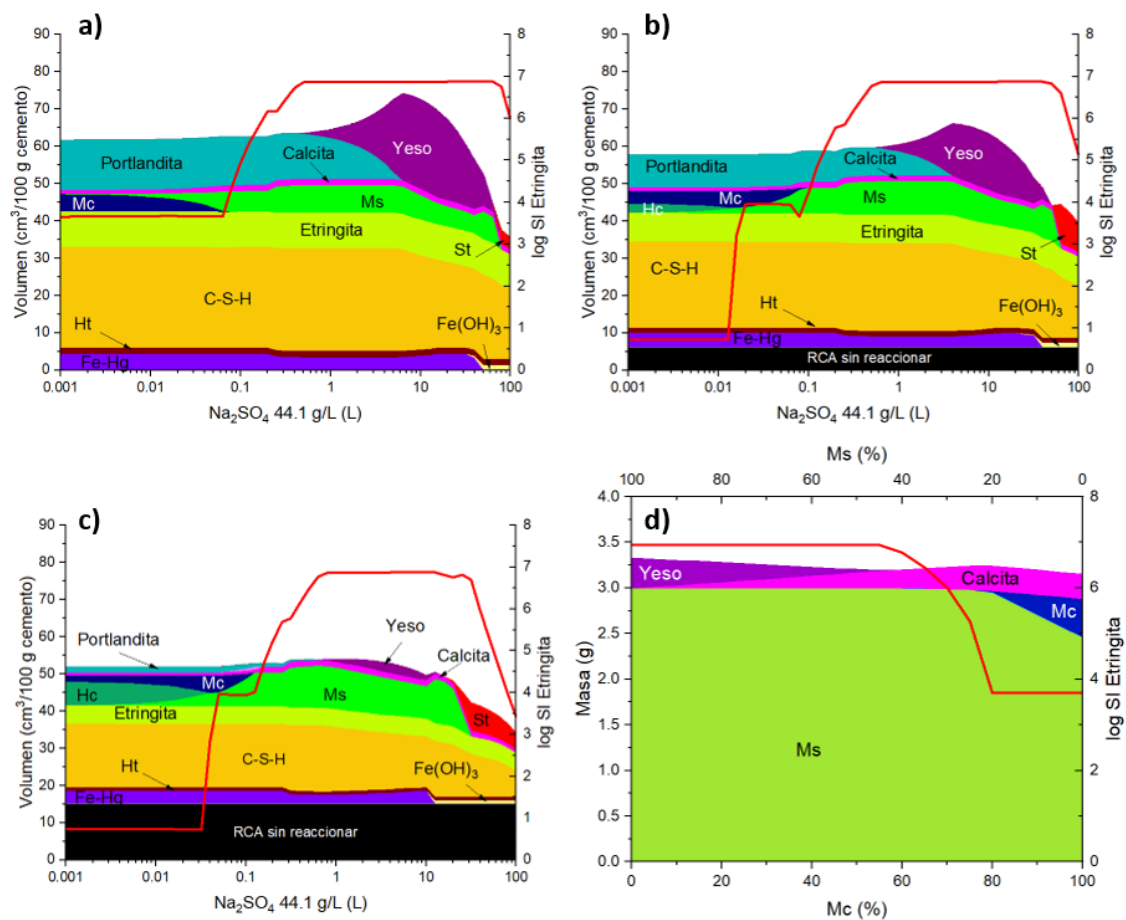


Figura 4.21. Evolución de las fases sólidas e índices de saturación (líneas rojas) predichas para las pastas a) OPC, b) RCA-20 y c) RCA-50 expuestas a cantidades crecientes de una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentración 44.1 g/L, suprimiendo la formación de etringita. d) predicciones termodinámicas para un sistema simplificado formado por monosulfoaluminato, etringita y yeso disueltos en agua a medida que el monosulfoaluminato es sustituido por monocarboaluminato y se suprime la formación de etringita. Fe-Hg: Fe-Si hidrogranate, Hc: hemicarboaluminato, Ht: hidrotalcita, Mc: monocarboaluminato, Ms: monosulfotaluminato, St: strätlingita.

En cuanto a los índices de saturación con respecto a la etringita, se comprueba que estos son más reducidos para las pastas RCA-50 en gran parte del rango estudiado, lo cual ocurre por la combinación de los siguientes factores:

- i) De acuerdo con diversos autores [169,243], el máximo nivel de supersaturación en un sistema en presencia de monosulfoaluminato, se alcanza en el momento en el que tiene lugar la precipitación del yeso, la cual está muy desfavorecida en las pastas RCA-50 a consecuencia de la baja disponibilidad de portlandita.
- ii) La transformación de monocarboaluminato en monosulfoaluminato tiene lugar a un nivel de supersaturación constante, de forma que evita que éste se incremente mientras exista monocarboaluminato sin reaccionar. Este fenómeno se puede comprobar en la Figura 4.21 d) en la que se observa que en un sistema saturado de etringita y yeso, la presencia de monocarboaluminato previene la precipitación de yeso, reduciendo con ello el índice de saturación.
- iii) La desestabilización de hemicarboaluminato para dar lugar a monosulfoaluminato mantiene los índices de saturación constantes a un nivel aún más reducido que los obtenidos durante la desestabilización del monocarboaluminato, debido a la similitud existente en la composición y solubilidad de estos compuestos. Asimismo, como resultado de la transformación se genera monocarboaluminato, dando lugar a un retraso adicional en la formación de yeso, de acuerdo con lo discutido en el apartado previo.

Por tanto, los bajos niveles de portlandita y la mayor presencia de monocarboaluminato y, especialmente, hemicarboaluminato característicos de las pastas RCA-50 reducirían los niveles de supersaturación en condiciones de crecimiento confinado de etringita, dando lugar así a una disminución de las tensiones generadas en la matriz del material. La falta de evidencias de precipitación de yeso en estas pastas y los bajos niveles de deterioro observados respaldan esta hipótesis.

No obstante, a la vista de la evolución de los índices de supersaturación en las pastas RCA-20, sería de esperar que estas exhibiesen una resistencia al ataque por sulfatos superior a la de las pastas OPC. En este aspecto hay que tener en cuenta que el hecho de que se produzcan situaciones de supersaturación vendrá determinado por la tendencia a la cristalización de etringita y a las propiedades de la red porosa. Las características de las pastas RCA-20 favorecen que se den estas situaciones con respecto a las pastas OPC, debido a que los altos niveles de aluminio incrementan la capacidad de generación de etringita, y su menor porosidad y refinamiento de la microestructura fomentan la generación de una cristalización confinada. Una vez se produce la situación de supersaturación, las pastas RCA-20 poseen unos mecanismos menos eficaces que las pastas RCA-50 para resistir el efecto de la supersaturación.

## 5. Conclusiones

Las conclusiones derivadas del análisis e interpretación de los resultados expuestos en esta tesis, son las siguientes:

***a) En relación a la aptitud del residuo de carbón activado como puzolana y las propiedades físico-mecánicas fundamentales de los eco-cementos binarios derivados***

- El residuo de carbón, tras ser activado mediante tratamiento térmico a 600 °C durante dos horas (RCA), presenta una buena capacidad para reaccionar con la cal, de forma que la evolución de su actividad puzolánica es comparable a la de metacaolines de alta pureza.
- Los principales efectos de la adición de RCA en los productos de hidratación de los cementos consisten en: a) un descenso en la presencia de portlandita, como consecuencia de la reacción puzolánica, y b) el incremento de monocarboaluminato y hemicarboaluminado, como resultado del mayor aporte de aluminio por parte de la puzolana, a medida que se incrementa el porcentaje de adición de RCA.
- Los cementos binarios elaborados mediante la adición de residuo de carbón activado en niveles de sustitución del 20 % y 50 % cumplen con los requisitos físicos (tiempo de fraguado y expansión) establecidos por la norma europea. Sin embargo, la naturaleza arcillosa de la puzolana deriva en un descenso de la trabajabilidad, aunque esta es corregible mediante el uso de aditivos.
- La adición de RCA conlleva un descenso en las resistencias mecánicas de los cementos binarios del orden del 10 % para el cemento RCA-20 y del 40 % para el cemento RCA-50 a 28 días de curado con respecto al cemento OPC de partida. En consecuencia, la clase resistente del cemento RCA-20 sería de tipo 52.5, mientras que el cemento RCA-50 sería clasificado como 32.5, según la normativa europea vigente. Se observa una tendencia similar en la reducción de las resistencias a edades más avanzadas (90 días).

***b) En relación al transporte de agua e indicadores indirectos de durabilidad***

- La adición de RCA provoca un importante refinamiento en la microestructura porosa en los morteros binarios con respecto a los morteros OPC, observándose un desplazamiento hacia menores tamaños de poro y una menor conectividad entre ellos, a medida que se incrementa el porcentaje de sustitución.
- Por otro lado, este tipo de adición genera un aumento en la porosidad total, que resulta moderado para los morteros RCA-20, pero que asciende notablemente en el caso de los morteros RCA-50, al observarse incrementos del 7 % y 29 %, respectivamente, con respecto a los valores de los morteros OPC. Este hecho estaría directamente relacionado con las menores densidades de los morteros elaborados con RCA y con sus

menores resistencias mecánicas, así como con una mayor capacidad de absorción de agua.

- La absorción de agua por capilaridad de los morteros RCA-20 se ve ralentizada en un 24 % con respecto a los morteros OPC, mientras que los morteros RCA-50 exhiben un comportamiento muy similar al de los morteros OPC en este aspecto.
- La permeabilidad de agua bajo presión se acrecienta en los morteros elaborados con RCA. Sin embargo, si se aplica la clasificación de la Instrucción Española de Hormigón Estructural para hormigones, estos morteros se pueden considerar como impermeables para la mayor parte de ambientes agresivos, presentando únicamente algunas limitaciones para los morteros RCA-50 sometidos a exposiciones extremadamente nocivas.
- Los morteros RCA-20 se comportan de forma similar al OPC en lo que respecta a la retracción por secado, dando lugar a descensos en la retracción de las probetas del 0.08 % a 28 días en ambos casos. Los morteros RCA-50 muestran una mayor disminución en sus dimensiones, aunque esta alcanza únicamente retracciones del 0.12%.

***c) En relación a la difusión de iones cloruro y su efecto sobre la corrosión de armaduras***

- La difusión de iones cloruro a través de los morteros elaborados con RCA se reduce considerablemente a medida que se incrementa el porcentaje de sustitución, llegando incluso a obtener descensos en el coeficiente de difusión aparente de un orden de magnitud en los morteros RCA-50 con respecto a los morteros OPC.
- La adición de RCA tiene como consecuencia una importante disminución del contenido crítico de cloruros capaz de provocar el inicio de la corrosión de las armaduras de acero embebidas en los morteros elaborados con los cementos estudiados. Dicho descenso alcanza el 80 % y 90 % para los morteros RCA-20 y RCA-50, respectivamente, en comparación con los morteros OPC y se relaciona con la reducción en la reserva alcalina provocada por la reacción puzolánica.
- Las predicciones de vida útil revelan que la adición de RCA tiene efectos positivos en la prevención de la corrosión de las armaduras, los cuales se manifiestan en un marcado retraso en el inicio de la corrosión para los morteros RCA-20 y un descenso general en la velocidad de propagación de la corrosión en ambos morteros RCA-20 y RCA-50.

***d) En relación al comportamiento frente a la acción de la carbonatación***

- Las pastas elaboradas con cementos binarios son más susceptibles a la carbonatación en condiciones de carbonatación acelerada. Este efecto es moderado en los cementos RCA-20, en los que el avance de la carbonatación es comparable al de los cementos OPC, pero se ve incrementado notablemente en los cementos RCA-50. De esta forma,

se han obtenido velocidades de carbonatación de  $0.043 \text{ mm/día}^{0.5}$ ,  $0.126 \text{ mm/día}^{0.5}$  y  $0.761 \text{ mm/día}^{0.5}$  para las pastas OPC, RCA-20 y RCA-50, respectivamente.

- La mayor sensibilidad de los cementos binarios a la carbonatación se atribuye al menor contenido inicial de portlandita y, por tanto, a la menor reserva alcalina en estas pastas. De esta forma, el consumo de portlandita y la precipitación de calcita son más notables en las pastas RCA-50, en las que también se observa la descalcificación de fases cálcicas adicionales como los geles C-S-H y la etringita.
- Los estudios elaborados en morteros expuestos a carbonatación natural dan lugar a resultados análogos a los obtenidos en pastas por el método acelerado, en los que se observan velocidades de carbonatación de  $1.2 \text{ mm/año}^{0.5}$ ,  $1.8 \text{ mm/año}^{0.5}$  y  $5.3 \text{ mm/año}^{0.5}$  para los morteros OPC, RCA-20 y RCA-50 sometidos a exposición natural, respectivamente.

***e) En relación a la resistencia al ataque por sulfatos***

- El comportamiento de las pastas elaboradas con cementos binarios frente a la acción de los iones sulfato difiere en función de su contenido en RCA. Los efectos del ataque se intensifican en las pastas RCA-20 con respecto a las pastas OPC, mientras que las pastas RCA-50, aunque manifiestan signos de deterioro a edades más tempranas, presentan un mejor comportamiento a largo plazo. En consecuencia, únicamente los cementos RCA-50 pueden considerarse resistentes a sulfatos, de acuerdo con el criterio de Koch-Steinegger.
- El mayor grado de refinamiento de las pastas RCA-50 provoca que los productos precipitados como consecuencia de la exposición a sulfatos ocupen los poros de menor tamaño al inicio de la exposición, creando fisuras en esta etapa, al contrario que en las pastas OPC y RCA-20, en donde se alojan en los macroporos, retrasando la aparición de fisuras.
- Como resultado de la exposición, se ha observado un consumo de las fases hemicarboaluminato y/o monocarboaluminato y la consiguiente formación de etringita y monosulfoaluminato. Adicionalmente, las pastas OPC y RCA-20 desarrollan grandes depósitos de yeso en las zonas deterioradas.
- De acuerdo con los modelos termodinámicos aplicados, la mayor resistencia a sulfatos de las pastas RCA-50 viene dada por su menor tendencia a la formación de yeso (derivada de la menor disponibilidad de portlandita), y la mayor proporción de monocarboaluminato y hemicarboaluminato, los cuales permiten mantener niveles de supersaturación con respecto a la precipitación de etringita reducidos, y disminuir las tensiones en la matriz.
- El hecho de que las pastas RCA-20 presenten un peor comportamiento con respecto a las pastas OPC podría estar relacionado por su mayor facilidad para la creación de situaciones de crecimiento confinado de cristales de etringita, debido al mayor aporte

de aluminio al material y su menor tamaño de poro y conectividad de su microestructura en comparación con las pastas OPC.

En definitiva, los cementos RCA-20 han mostrado un comportamiento general semejante o superior (resistencia a cloruros o a la absorción de agua por capilaridad) al exhibido por los cementos OPC, presentando unas propiedades prometedoras en los aspectos relativos a su durabilidad, con la salvedad de la resistencia a sulfatos, resultando desaconsejable su uso en este tipo de ambientes. Por el contrario, se observan cambios muy significativos en las características de los cementos RCA-50 con respecto a las del cemento OPC, ya sean positivos (resistencia a cloruros y sulfatos) o negativos (resistencias mecánicas, resistencia a la carbonatación o al transporte de agua), de forma que su empleo estaría más limitado y condicionado por el tipo de ambiente y estructura al que esté destinado.



## Conclusions

The conclusions derived from the analysis and interpretation of the results presented in this thesis are as follows:

***a) Regarding the suitability of activated coal waste as pozzolan and the fundamental properties of the resulting binary eco-cements***

- After being activated by thermal treatment at 600 °C for two hours (RCA), the coal mining waste presents a good capacity to react with lime, resulting in an evolution of its pozzolanic activity that is comparable to that of highly pure metakaolins.
- The main effects of the addition of RCA on the hydration products of the cements consist of: a) a decrease in the presence of portlandite, as a consequence of the pozzolanic reaction, and b) an increase in monocarbonate and hemiacarbonate as a result of the greater aluminium content of the pozzolan, as the proportion of RCA is increased.
- Binary cements prepared by the addition of activated carbon residue at replacement levels of 20 % and 50 % comply with the physical requirements (setting times and expansion) laid down by the European standard. However, the clayey nature of the pozzolan leads to a decrease in workability, although this can be corrected by the use of admixtures.
- The addition of RCA causes a decrease in the mechanical strength of binary cements of about 10 % for RCA-20 cement and 40 % for RCA-50 cement at 28 days of curing with respect to OPC cement. Consequently, the resistance class of RCA-20 cement would be 52.5, while RCA-50 cement would be classified as 32.5, according to the existing European standards. A similar trend in the reduction of compressive strength at older ages (90 days) is observed.

***b) Regarding water transport and indirect durability indicators***

- The addition of RCA involves a significant refinement in the pore microstructure in blended mortars with respect to OPC mortars, leading to a shift towards smaller pore sizes and a reduced connectivity between them, as the replacement level increases.
- On the other hand, this type of pozzolan generates an increase in total porosity, which is moderate for RCA-20 mortars, but rises significantly in the case of RCA-50 mortars, showing increases of 7% and 29%, respectively, with respect to the OPC mortars. This fact would be directly related to the lower densities of the mortars made with RCA and to their lower mechanical strengths, as well as to their higher water absorption capacity.
- The capillary water absorption of RCA-20 mortars is slowed down by 24% with respect to OPC mortars, whereas RCA-50 mortars exhibit very similar behaviour to OPC mortars in this regard.

- Water penetration under pressure is increased in mortars containing RCA. Nevertheless, according to classification for concrete laid down by the Spanish structural concrete code, these mortars can be considered impermeable under most of the aggressive environments, presenting only some limitations for RCA-50 mortars subjected to extremely harmful circumstances.
- RCA-20 mortars behave similarly to OPC in terms of drying shrinkage, resulting in reductions in the length of the specimens of 0.08 % at 28 days in both cases. RCA-50 mortars show greater shrinkage, although it is limited to 0.12%.

***c) Regarding chloride ion diffusion and its effect on reinforcement corrosion***

- The chloride diffusion coefficients in RCA-blended mortars are considerably reduced as the level of substitution increases, and even a decrease in the diffusion coefficient of one order of magnitude is obtained in RCA-50 mortars with respect to OPC mortars.
- The addition of RCA significantly reduces the critical chloride content that causes corrosion to start in the steel reinforcements embedded in the blended mortars. This decrease reaches 80% and 90% for RCA-20 and RCA-50 mortars, respectively, with respect to OPC mortars and is associated with the depletion of the alkaline reserve caused by the pozzolanic reaction.
- Service life predictions reveal that the addition of RCA has positive effects on the prevention of reinforcement corrosion, which become apparent in a pronounced delay in the onset of corrosion for RCA-20 mortars and in an overall decrease in the corrosion propagation rate for both RCA-20 and RCA-50 mortars.

***d) Regarding carbonation resistance***

- Pastes prepared with binary cements are more susceptible to carbonation under conditions of accelerated carbonation. This effect is moderate in RCA-20 cements, in which the carbonation rate is comparable to that of OPC cements, but it is significantly increased in RCA-50 cements. Thus, carbonation rates of 0.043 mm/day<sup>0.5</sup>, 0.126 mm/day<sup>0.5</sup> and 0.761 mm/day<sup>0.5</sup> were obtained for OPC, RCA-20 and RCA-50 pastes, respectively.
- The greater susceptibility of blended cements to carbonation is attributed to the lower initial portlandite content and, therefore, to the lower alkaline reserve in these pastes. Thus, the consumption of portlandite and the precipitation of calcite are more pronounced in RCA-50 pastes, in which the decalcification of additional calcium-bearing phases such as C-S-H gels and ettringite is also observed.
- Studies conducted on mortars exposed to natural carbonation yield results analogous to those obtained in pastes by the accelerated method, in which carbonation rates of 1.2

mm/year<sup>0.5</sup>, 1.8 mm/year<sup>0.5</sup> and 5.3 mm/year<sup>0.5</sup> are observed for OPC, RCA-20 and RCA-50 mortars subjected to natural exposure conditions, respectively.

***e) Regarding resistance to sulphate attack***

- The behaviour of the pastes prepared with binary cements under the action of sulphate ions differs according to their RCA content. The effects of the attack are intensified in the RCA-20 pastes with respect to the OPC pastes, whereas the RCA-50 pastes present a better behaviour in the long term, even though they show signs of deterioration at earlier ages. Consequently, only RCA-50 cements can be considered resistant to sulphates, according to Koch-Steinegger's criterion.
- The greater pore refinement in RCA-50 pastes causes the precipitation of the products formed as a consequence of the exposure to sulphates in the smaller pores at the beginning of the exposure, creating cracks in this stage, contrary to OPC and RCA-20 pastes, where they precipitate in the macropores, delaying the formation of cracks.
- As a consequence of the exposure, the consumption of the hemicarboaluminate and/or monocarboaluminate phases and the consequent formation of ettringite and monosulfoaluminate have been observed. In addition, OPC and RCA-20 pastes develop large gypsum deposits in the deteriorated areas.
- According to the thermodynamic models applied, the higher sulphate resistance of the RCA-50 pastes is attributed to their lower tendency to gypsum formation (derived from the lower availability of portlandite), and the higher proportion of monocarboaluminate and hemicarboaluminate, which maintain reduced levels of supersaturation with respect to ettringite precipitation, thereby decreasing the stresses in the matrix.
- The fact that RCA-20 pastes exhibit a lower sulphate resistance with respect to OPC pastes may be related to their greater capacity for creating situations of confined ettringite crystal growth, due to their greater aluminium content and the lower pore size and connectivity compared to OPC pastes.

In summary, RCA-20 cements have generally shown similar or superior properties (resistance to chlorides or to water absorption by capillarity) to those exhibited by OPC cements, presenting promising properties with respect to their durability, with the exception of resistance to sulphates, making their use in this type of environment not advisable. Conversely, the characteristics of RCA-50 cements differ significantly from those of OPC cement, whether favourable (resistance to chlorides and sulphates) or unfavourable (mechanical resistance, resistance to carbonation or to water transport). Therefore, the applications of RCA-50 cements would be more limited and conditioned by the type of environment and structure for which they are intended.

## 6. Líneas de investigación futura

Si bien se considera que los estudios llevados a cabo en esta Tesis Doctoral contribuyen a sentar las bases para la comprensión de la durabilidad de los cementos derivados de la adición de RCA, aún existen abundantes aspectos en los cuales se debe profundizar. Por ello, se proponen las siguientes líneas de investigación futura:

- Ampliar los estudios de resistencia a sulfatos en matrices más complejas (morteros u hormigones) y en condiciones similares a las encontradas en ambientes naturales, como pueden ser las correspondientes al agua de mar.
- Extender el estudio de carbonatación a tiempos de exposición superiores y a diferentes condiciones ambientales, como los ambientes costeros, así como estudiar la capacidad de penetración de gases para mejorar la comprensión de la interacción del CO<sub>2</sub> con estas matrices.
- Evaluar otros tipos de mecanismos de deterioro, como los ciclos de hielo-deshielo o la reacción árido-álcali.
- Estudiar una variedad más amplia de porcentajes de sustitución por RCA.
- Extender los estudios realizados a matrices de tipo hormigón.
- Evaluar el efecto de la activación mecánica del RCA y la consiguiente reducción de su finura en las propiedades de los cementos binarios.
- Explorar el efecto combinado de la adición de RCA con otros tipos de puzolanas tradicionales y /o no tradicionales para el diseño de eco-cementos ternarios o cuaternarios.

## Bibliografía

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2019). World Population Prospects 2019, Online Edition. Rev. 1.
- [2] UN Environment, 2018. Global Material Flows Database. Acceso desde Resource Watch. [www.resourcewatch.org](http://www.resourcewatch.org) (acceso octubre, 2019).
- [3] The Ellen MacArthur Foundation, Towards a Circular Economy - Economic and Business Rationale for an Accelerated Transition, 2012.
- [4] A.S. Homrich, G. Galvão, L.G. Abadia, M.M. Carvalho, The circular economy umbrella: Trends and gaps on integrating pathways, J. Clean. Prod. 175 (2018) 525–543.
- [5] Comisión Europea, Cerrar el círculo: Un plan de acción de la UE para la economía circular, Diario Oficial de Las Comunidades Europeas (2015) 1–24.
- [6] General Assembly of the United Nations, Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development, 2015.
- [7] European Commission, The Paris Protocol - A blueprint for tackling global climate change beyond 2020, 2015.
- [8] European Environmental Agency, Circular economy in Europe. Developing the knowledge base, 2016.
- [9] European Commission, Next steps for a sustainable European future, 2016.
- [10] Eurostat, Waste statistics. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/waste> (acceso octubre 2019).
- [11] F. Orsini, P. Marrone, Approaches for a low-carbon production of building materials: A review, J. Clean. Prod. 241 (2019) 118380.
- [12] C.R. Gagg, Cement and concrete as an engineering material: An historic appraisal and case study analysis, Eng. Fail. Anal. 40 (2014) 114–140.
- [13] D.A. Salas, A.D. Ramirez, C.R. Rodríguez, D.M. Petroche, A.J. Boero, J. Duque-Rivera, Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: A literature review, J. Clean. Prod. 113 (2016) 114–122.
- [14] International Energy Agency, Technology Roadmap: Low-carbon transition in the cement industry, 2018.

- 
- [15] E.M. Scrivener, K.L. John, V.M. and Gartner, Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement based industry, United Nations Environmental Program (2016).
- [16] A. Neville, Properties of concrete, 4<sup>a</sup> Ed., Pearson Education Limited, London, 1995.
- [17] H.F.W. Taylor, Cement chemistry, Thomas Telford Publishing, London, 1997.
- [18] P. del Strother, Manufacture of Portland Cement, en: P.C. Hewlett, M. Liska, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 5<sup>a</sup> Ed., Elsevier, 2019: pp. 31–56.
- [19] T. Gao, L. Shen, M. Shen, L. Liu, F. Chen, Analysis of material flow and consumption in cement production process, J. Clean. Prod. (2016).
- [20] F. Schorcht, I. Kourti, B.M. Scalet, S. Roudier, L.D. Sancho, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide, European commission (2013).
- [21] H.G. Van Oss, A.C. Padovani, Cement manufacture and the environment - Part I: Chemistry and technology, J. Ind. Ecol. (2002).
- [22] World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), Getting the numbers right (GNR). <https://www.wbcdcement.org/GNR-2016/> (acceso octubre, 2019).
- [23] International Energy Agency, Tracking Clean Energy Progress, (2019).
- [24] G.P. Hammond, C.I. Jones, Inventory of Carbon and Energy Version 1.6a, 2008.
- [25] K.L. Scrivener, Options for the future of cement, Indian Concr. J. 88 (2014) 11–21.
- [26] International Energy Agency, Tracking Clean Energy Progress, <https://www.iea.org/tcep/> (acceso octubre, 2019).
- [27] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2019, 2019.
- [28] M. Schneider, The cement industry on the way to a low-carbon future, Cem. Concr. Res. 124 (2019) 105792.
- [29] S. Supino, O. Malandrino, M. Testa, D. Sica, Sustainability in the EU cement industry: The Italian and German experiences, J. Clean. Prod. 112 (2016) 430–442.
- [30] N. De Belie, M. Soutsos, E. Gruyaert, Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials, Springer, 2018.
- [31] M.A. Sanjuán Barbudo, Cemento y hormigón en la economía circular, Cem. Hormigón. (2016) 6–16.
- [32] CEMBUREAU, Cement, Concrete and the Circular Economy, (2016).

- [33] M.C.G. Juenger, R. Snellings, S.A. Bernal, Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights, *Cem. Concr. Res.* 122 (2019) 257–273.
- [34] H.F.W. Taylor, Composite cements, en: *Cement Chemistry*, 2<sup>o</sup> Ed, Thomas Telford Publishing, Thomas Telford Services Ltd, London, 1997: pp. 261–293.
- [35] W. Kurdowski, Mineral Additions for Cement Production, en: *Cement and Concrete Chemistry*, Springer, 2014: pp. 533–583.
- [36] CEN-CENELEC, European Standard EN 197-1:2011. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, Bruselas, Bélgica, 2011.
- [37] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 848–860.
- [38] I. Diaz-Loya, M. Juenger, S. Seraj, R. Minkara, Extending supplementary cementitious material resources: Reclaimed and remediated fly ash and natural pozzolans, *Cem. Concr. Compos.* 101 (2019) 44–51.
- [39] F. Martirena, J. Monzó, Vegetable ashes as Supplementary Cementitious Materials, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 57–64.
- [40] E. Aprianti, P. Shafigh, S. Bahri, J.N. Farahani, Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes - A review, *Constr. Build. Mater.* 74 (2015) 176–187.
- [41] M. Frías, E. Villar, H. Savastano, Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 490–496.
- [42] M. Frías, H. Savastano, E. Villar, M.I. Sánchez De Rojas, S. Santos, Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 1019–1023.
- [43] E.Y. Nakanishi, M. Frías, S. Martínez-Ramírez, S.F. Santos, M.S. Rodrigues, O. Rodríguez, H. Savastano, Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)<sub>2</sub> pastes, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 391–398.
- [44] M.I. Sánchez de Rojas, J. Rivera, M. Frías, F. Marín, Use of recycled copper slag for blended cements, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 209–217.
- [45] M. Frías, M.I. Sánchez De Rojas, J. Santamaría, C. Rodríguez, Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 487–491.
- [46] M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Rodríguez, The influence of SiMn slag on chemical resistance of blended cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 1472–1475.

- 
- [47] M. Frías, C. Rodríguez, Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices, *Cem. Concr. Compos.* 30 (2008) 212–219.
- [48] M. García De Lomas, M.I. Sánchez De Rojas, M. Frías, Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars, *J. Therm. Anal. Calorim.* 90 (2007) 443–447.
- [49] E.L. Tucker, C.C. Ferraro, S.J. Laux, T.G. Townsend, Economic and life cycle assessment of recycling municipal glass as a pozzolan in portland cement concrete production, *Resour. Conserv. Recycl.* 129 (2018) 240–247.
- [50] S. Goñi, M. Frías, R.V. De La Villa, I. Vegas, Decalcification of activated paper sludge - Fly ash-Portland cement blended pastes in pure water, *Cem. Concr. Compos.* 40 (2013) 1–6.
- [51] R. García, R. Vigil de la Villa, I. Vegas, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, The pozzolanic properties of paper sludge waste, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1484–1490.
- [52] M. Frías, R. V. De La Villa, R. García, M.I. Sánchez De Rojas, T.A. Baloa, Mineralogical evolution of kaolin-based drinking water treatment waste for use as pozzolanic material. The effect of activation temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3188–3195.
- [53] M. Frías, R. Vigil De La Villa, I. De Soto, R. García, T.A. Baloa, Influence of activated drinking-water treatment waste on binary cement-based composite behavior: Characterization and properties, *Compos. Part B Eng.* 60 (2014) 14–20.
- [54] M. Frías, R. Vigil, R. García, O. Rodríguez, S. Goñi, I. Vegas, Evolution of mineralogical phases produced during the pozzolanic reaction of different metakaolinite by-products: Influence of the activation process, *Appl. Clay Sci.* 56 (2012) 48–52.
- [55] J.M. Paris, J.G. Roessler, C.C. Ferraro, H.D. DeFord, T.G. Townsend, A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete, *J. Clean. Prod.* 121 (2016) 1–18.
- [56] M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, Uso integral de residuos en la fabricación de nuevos cementos: Parte 2, en: *Sostenibilidad En Construcción a Través Los Materiales*, 2014: pp. 55–59.
- [57] S. Chandra, *Waste materials used in concrete manufacturing*, Noyes Publications, Westwood, 1996.
- [58] R. Snellings, Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials, *RILEM Tech. Lett.* (2016) 50–55.
- [59] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 113–122.



- [60] A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar, Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans, *Constr. Build. Mater.* 28 (2012) 276–281.
- [61] F. Wang, K. Kovler, Metakaolin, en: N. De Belie, M. Soutsos, E. Gruyarent, *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials*, Springer, 2018: pp. 153–179.
- [62] R. Siddique, M. Khan, *Metakaolin*, Springer, 2011.
- [63] T.R. Jones, Metakaolin as a pozzolanic addition to concrete, en: J. Bensted, P. Barner, *Structure and Performance of Cements*, CRC Press, 2002: pp. 372–398.
- [64] F.R. Andriolo, B.C. Sgarboza, The use of pozzolan from calcined clays in preventing excessive expansion due to the alkali-aggregate reaction in some Brazilian dams, en: 7th International Conference on Concrete Alkali-Aggregate Reactions, Ottawa, Canadá, 1986: pp. 66–70.
- [65] S.A. Miller, V.M. John, S.A. Pacca, A. Horvath, Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 115–124.
- [66] R.S. Almenares, L.M. Vizcaíno, S. Damas, A. Mathieu, A. Alujas, F. Martirena, Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans, *Case Stud. Constr. Mater.* 6 (2017) 225–232.
- [67] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, S. Maity, Calcined clay limestone cements (LC3), *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 49–56.
- [68] M.I. Sánchez de Rojas, M. Frías, *Uso integral de residuos en la fabricación de nuevos cementos: Parte 1, Sostenibilidad En Construcción a Través Los Materiales*, (2014) 49–54.
- [69] A. Alujas, R. Fernández, R. Quintana, K.L. Scrivener, F. Martirena, Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration, *Appl. Clay Sci.* 108 (2015) 94–101.
- [70] R. Vigil, D. Villa, M. Frías, M. Isabel, S. De Rojas, R. I. Vegas, R. García, Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 279–286.
- [71] S. Ferreiro, M. Frías, R. Vigil De La Villa, M.I. Sánchez De Rojas, The influence of thermal activation of art paper sludge on the technical properties of blended Portland cements, *Cem. Concr. Compos.* 37 (2013) 136–142.
- [72] I. Vegas, J. Urreta, M. Frías, R. García, Freeze–thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 2862–2868.

- 
- [73] M. Frías, R. V. De La Villa, R. García, M.I. Sánchez De Rojas, T.A. Baloa, Mineral evolution of kaolin-based drinking water treatment waste for use as pozzolanic material. The effect of activation temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3188–3195.
- [74] M. Frías, R. Vigil De La Villa, I. De Soto, R. García, T.A. Baloa, Influence of activated drinking-water treatment waste on binary cement-based composite behavior: Characterization and properties, *Compos. Part B Eng.* 60 (2014) 14–20.
- [75] M.I. Sánchez de Rojas, M. Frías, E. Sabador, E. Asensio, J. Rivera, C. Medina, Durability and chromatic behavior in cement pastes containing ceramic industry milling and glazing by-products, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 1971–1981.
- [76] Eurocoal, Coal use worldwide. <https://euracoal.eu/coal/coal-use-worldwide/> (acceso noviembre, 2019).
- [77] International Energy Agency, Coal statistics. <https://www.iea.org/statistics/coal/> (acceso noviembre, 2019).
- [78] Eurostat, Coal production and consumption statistics. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Coal\\_production\\_and\\_consumption\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Coal_production_and_consumption_statistics) (acceso noviembre, 2019).
- [79] Eurostat, Energy production and imports. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Energy\\_production\\_and\\_imports](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Energy_production_and_imports) (acceso noviembre 2019)
- [80] Centro de estudios y experimentación de obras públicas (CEDEX), Catálogo de residuos utilizables en construcción, (2011).
- [81] J. Li, J. Wang, Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review, *J. Clean. Prod.* 239 (2019) 117946.
- [82] X. Li, J.H. Park, M. Edraki, T. Baumgartl, Understanding the salinity issue of coal mine spoils in the context of salt cycle, *Environ. Geochem. Health.* 36 (2014) 453–465.
- [83] C.R. Ward, Analysis and significance of mineral matter in coal seams, *Int. J. Coal Geol.* 50 (2002) 135–168.
- [84] Z. Bian, J. Dong, S. Lei, H. Leng, S. Mu, H. Wang, The impact of disposal and treatment of coal mining wastes on environment and farmland, *Environ. Geol.* 58 (2009) 625–634.
- [85] W.F. Tan, L.A. Wang, C. Huang, Environmental effects of coal gangue and its utilization, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 38 (2016) 3716–3721.
- [86] Y. Qiu, X. Zhang, K. Liu, X. Hu, B. Guan, Research on mechanical behaviour of cement mortar with high-volume coal gangue, *Adv. Mater. Res.* 261–263 (2011) 685–689.

- [87] B. Peng, X. Li, W. Zhao, L. Yang, Study on the release characteristics of chlorine in coal gangue under leaching conditions of different pH values, *Fuel*. 217 (2018) 427–433.
- [88] B. Beltramini, M.L. Suarez, A. Guillarducci, M.F. Carrasco, R.O. Grether, Aprovechamiento de residuos de la depuración del carbón mineral: Obtención de adiciones puzolánicas para el cemento Portland, *Rev. Tecnol. y Cienc.* 3 (2010) 7–18.
- [89] Joint Research Centre, Best available techniques reference document for the management of waste from extractive industries, 2016.
- [90] L. Haibin, L. Zhenling, Recycling utilization patterns of coal mining waste in China, *Resour. Conserv. Recycl.* 54 (2010) 1331–1340.
- [91] D. Li, X. Song, C. Gong, Z. Pan, Research on cementitious behavior and mechanism of pozzolanic cement with coal gangue, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1752–1759.
- [92] S.P. Dontala, T.B. Reddy, R. Vadde, Environmental aspects and impacts its mitigation measures of corporate coal mining, *Procedia Earth Planet. Sci.* 11 (2015) 2–7.
- [93] J.F. Llamas Borrajo, L. Canoira López, M.J. García-Martínez, M. Ortega Romero, A. Llamas Lois, M.A. Diaz Bautista, Compuestos orgánicos presentes en aguas de escombreras de carbón, en: J.A. López-Geta, J. Loredó Pérez, L. Fernández Ruiz, J.M. Pernía Llera, Investigación y gestión de los recursos del subsuelo. Libro homenaje al Profesor Fernando Pendás Fernández, Instituto Geológico y Minero de España, 2008.
- [94] R. Pan, L. Zheng, H. Jia, G. Ma, The environmental pollution and control of coal gangue spontaneous combustion in mining, *Electron. J. Geotech. Eng.* 20 (2015) 3555–3562.
- [95] G. Doka, Life Cycle Inventory of the disposal of lignite spoil, coal spoil and coal tailings, *Ecoinvent.* (2009) 1–29.
- [96] M. Karimaei, F. Dabbaghi, A. Sadeghi-Nik, M. Dehestani, Mechanical performance of green concrete produced with untreated coal waste aggregates, *Constr. Build. Mater.* 233 (2020).
- [97] B. Gottlieb, A. Lockwood, The life cycle of coal and associated health impacts, en: R. M. Harrison, G. Eduljee, Z. L. Fleming, et al. *Issues in Environmental Science and Technology*, Royal Society of Chemistry, 2018: pp. 100–146.
- [98] B. Malagón, G. Fernández, J.M. De Luis, R. Rodríguez, Feasibility study on the utilization of coal mining waste for Portland clinker production, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019).
- [99] Y. Taha, M. Benzaazoua, R. Hakkou, M. Mansori, Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production, *Sustain. Miner.* 107 (2017) 123–138.
- [100] A.Y. Stolboushkin, A.I. Ivanov, O.A. Fomina, Use of coal-mining and processing wastes in production of bricks and fuel for their burning, *Procedia Eng.* 150 (2016) 1496–1502.

- 
- [101] H. Ez-Zaki, A. Diouri, A. Bouregba, F. Amor, S. Chhaiba, O. Sassi, Y. El Rhaffari, Ecofriendly bricks elaborated from coal waste of Moroccan Jerrada Mining, *MATEC Web Conf.* 149 (2018).
- [102] A. Modarres, S. Hesami, M. Soltaninejad, H. Madani, Application of coal waste in sustainable roller compacted concrete pavement-environmental and technical assessment, *Int. J. Pavement Eng.* 19 (2018) 748–761.
- [103] A. Modarres, M. Rahmanzadeh, P. Ayar, Effect of coal waste powder in hot mix asphalt compared to conventional fillers: Mix mechanical properties and environmental impacts, *J. Clean. Prod.* 91 (2015) 262–268.
- [104] A. Modarres, P. Ayar, Coal waste application in recycled asphalt mixtures with bitumen emulsion, *J. Clean. Prod.* 83 (2014) 263–272.
- [105] M. Amouzadeh Omrani, A. Modarres, Emulsified cold recycled mixtures using cement kiln dust and coal waste ash-mechanical-environmental impacts, *J. Clean. Prod.* 199 (2018) 101–111.
- [106] G. Qiu, Z. Luo, Z. Shi, M. Ni, Utilization of coal gangue and copper tailings as clay for cement clinker calcinations, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 26 (2011) 1205–1210.
- [107] R. Addou, K. Hannawi, W.P. Agbodjan, M. Zenasni, Characterization of Moroccan coal waste (Jerada Mine): Impact on physical properties of mortars made of coal waste, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 3473–3482.
- [108] S. Zhou, J. Dong, L. Yu, C. Xu, X. Jiao, M. Wang, Effect of activated coal gangue in North China on the compressive strength and hydration process of cement, *J. Mater. Civ. Eng.* 31 (2019).
- [109] J.E. Mejia-Ballesteros, H. Savastano, J. Fiorelli, M. Frías, Effect of mineral additions on the microstructure and properties of blended cement matrices for fibre-cement applications, *Cem. Concr. Compos.* 98 (2019) 49–60.
- [110] M.J. Moghadam, R. Ajalloeian, A. Hajiannia, Preparation and application of alkali-activated materials based on waste glass and coal gangue: A review, *Constr. Build. Mater.* 221 (2019) 84–98.
- [111] B.J. Frasson, R.C.A. Pinto, J.C. Rocha, Influence of different sources of coal gangue used as aluminosilicate powder on the mechanical properties and microstructure of alkali-activated cement, *Mater. Construcción.* 69 (2019) 336.
- [112] G. Xu, C. Sun, Y. Sun, H. Liao, A new comprehensive utilization method for coal gangue: Preparing alite-sulphoaluminate cement, *Adv. Mater. Res.* 652–654 (2013) 1527–1532.

- [113] I. Arribas, I. Vegas, V. García, R. Vigil de la Villa, S. Martínez-Ramírez, M. Frías, The deterioration and environmental impact of binary cements containing thermally activated coal mining waste due to calcium leaching, *J. Clean. Prod.* 183 (2018) 887–897.
- [114] R. Vigil de la Villa, M. Frías, R. García-Giménez, S. Martínez-Ramírez, L. Fernández-Carrasco, Chemical and Mineral Transformations that Occur in Mine Waste and Washery Rejects during pre-Utilization Calcination, *Int. J. Coal Geol.* 132 (2014) 123–130.
- [115] S. Yagüe, I. Sánchez, R.V. De La Villa, R. García-Giménez, A. Zapardiel, M. Frías, Coal-mining tailings as a pozzolanic material in cements industry, *Minerals*. 8 (2018) 46.
- [116] R.V. de la Villa, R. García, S. Martínez-Ramírez, M. Frías, Effects of calcination temperature and the addition of ZnO on coal waste activation: A mineralogical and morphological evolution, *Appl. Clay Sci.* 150 (2017) 1–9.
- [117] M. Frías, R. García, R. Vigil de la Villa, S. Martínez-Ramírez, Coal mining waste as a future eco-efficient supplementary cementing material: Scientific aspects, *J. Recycl.* 1 (2016) 232–241.
- [118] R. García Giménez, R. Vigil de la Villa, M. Frías, From coal-mining waste to construction material: a study of its mineral phases, *Environ. Earth Sci.* 75 (2016) 478.
- [119] R. García, R. Vigil de la Villa, M. Frías, O. Rodríguez, S. Martínez-Ramírez, L. Fernández-Carrasco, I.S. de Soto, E. Villar-Cociña, Mineralogical study of calcined coal waste in a pozzolan/Ca(OH)<sub>2</sub> system, *Appl. Clay Sci.* 108 (2015) 45–54.
- [120] M. Frías, R. Vigil de la Villa, R. García, S. Martínez-Ramírez, L. Fernández-Carrasco, New developments in low clinker cement paste mineralogy, *Appl. Clay Sci.* 166 (2018) 94–101.
- [121] M. Frías, R. V De La Villa, M.I. Sánchez De Rojas, C. Medina, A. J. Valdés, Scientific aspects of kaolinite based coal mining wastes in pozzolan/ Ca(OH)<sub>2</sub> system, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 386–391.
- [122] M. Frías, O. Rodríguez, R. Vigil De La Villa, R. García, S. Martínez-Ramírez, L.J. Fernández-Carrasco, I. Vegas, The influence of activated coal mining wastes on the mineralogy of blended cement Pastes, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 300–307.
- [123] M. Frías, M.I. Sanchez De Rojas, R. García, A. Juan Valdés, C. Medina, Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 678–683.
- [124] M. Frías, R. Vigil de la Villa, R. García, S. Martínez, E. Villar, I. Vegas, Effect of a high content in activated carbon waste on low clinker cement microstructure and properties, *Constr. Build. Mater.* 184 (2018) 11–19.

- 
- [125] I. Vegas, M. Cano, I. Arribas, M. Frías, O. Rodríguez, Physical-mechanical behavior of binary cements blended with thermally activated coal mining waste, *Constr. Build. Mater.* 99 (2015) 169–174.
- [126] J. Beaudoin, I. Odler, Hydration, setting and hardening of Portland cement, en: P.C. Hewlett, M. Liska, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5ª Ed., Elsevier, 2019: pp. 157–250.
- [127] W. Kurdowski, *Cement and concrete*, Springer Netherlands, 2014.
- [128] E.M. Gartner, J.F. Young, A.A. Damidot, I. Jawed, Hydration of Portland cement, en: J. Bensted, P. Barner, *Structure and Performance of Cements*, CRC Press, 2002: pp. 57–113.
- [129] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 118–130.
- [130] L.G. Baquerizo, T. Matschei, K.L. Scrivener, M. Saeidpour, L. Wadsö, Hydration states of AFm cement phases, *Cem. Concr. Res.* 73 (2015) 143–157.
- [131] R. Snellings, Supplementary Cementitious Materials, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 74 (2012) 211–278.
- [132] M.J. McCarthy, T.D. Dyer, Pozzolanas and Pozzolanic Materials, en: P.C. Hewlett, M. Liska, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5ª Ed., Elsevier, 2019: pp. 363–467.
- [133] J. Skibsted, R. Snellings, Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends, *Cem. Concr. Res.* 124 (2019).
- [134] F. Massazza, Pozzolanic cements, *Cem. Concr. Compos.* 15 (1993) 185–214.
- [135] S. Ahmad, Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - A review, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 459–471.
- [136] M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: From the fundamentals to the monitoring techniques, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 491–502.
- [137] S. Mindess, Resistance of concrete to destructive agencies, en: P.C. Hewlett, M. Liska, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5ª Ed., Elsevier, 2019: pp. 251–283.
- [138] C.L. Page, Corrosion and protection of reinforcing steel in concrete, en: C.L. Page, M.M. Page, *Durability of Concrete and Cement Composites*, Woodhead Publishing, 2007: pp. 136–186.
- [139] D. McPolin, P.A.M. Basheer, A.E. Long, K.T.V. Grattan, T. Sun, Obtaining progressive chloride profiles in cementitious materials, *Constr. Build. Mater.* 19 (2005) 666–673.
- [140] U.M. Angst, B. Elsener, Chloride threshold values in concrete - A look back and ahead, *Am. Concr. Institute, ACI Spec.* 308 (2016): pp. 1–12.

- [141] U. Angst, B. Elsener, C.K.C.K. Larsen, Ø. Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete — A review, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1122–1138.
- [142] Y. Yue, J.J. Wang, P.A.M. Basheer, Y. Bai, Raman spectroscopic investigation of Friedel's salt, *Cem. Concr. Compos.* 86 (2018) 306–314.
- [143] K.Y. Ann, H.-W. Song, Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4113–4133.
- [144] A. Dousti, J.J. Beaudoin, M. Shekarchi, Chloride binding in hydrated MK, SF and natural zeolite-lime mixtures, *Constr. Build. Mater.* 154 (2017) 1035–1047.
- [145] X. Shi, N. Xie, K. Fortune, J. Gong, Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 125–138.
- [146] M.D.A. Thomas, R.D. Hooton, A. Scott, H. Zibara, The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1–7.
- [147] H. Zibara, R.D. Hooton, M.D.A. Thomas, K. Stanish, Influence of the C/S and C/A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 422–426.
- [148] Q. Yuan, C. Shi, G. De Schutter, K. Audenaert, D. Deng, Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 1–13.
- [149] Z. Shi, M.R. Geiker, B. Lothenbach, K. De Weerd, S.F. Garzón, K. Enemark-Rasmussen, J. Skibsted, Friedel's salt profiles from thermogravimetric analysis and thermodynamic modelling of Portland cement-based mortars exposed to sodium chloride solution, *Cem. Concr. Compos.* 78 (2017) 73–83.
- [150] D. Hobbs, J. Matthews, Minimum requirements for durable concrete, British Cement Association, Crowthorne, Berkshire, 1998.
- [151] M.D.A. Thomas, J.D. Matthews, Performance of pfa concrete in a marine environment - 10-year results, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 5–20.
- [152] G.K. Glass, B. Reddy, N.R. Buenfeld, The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete, *Corros. Sci.* 42 (2000) 2013–2021.
- [153] M.Á. Sanjuán, E. Estévez, C. Argiz, D. del Barrio, Effect of curing time on granulated blast-furnace slag cement mortars carbonation, *Cem. Concr. Compos.* 90 (2018) 257–265.
- [154] M. Fernández Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey, A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 193–205.

- 
- [155] J.M. Marangu, J.K. Thiong'O, J.M. Wachira, Review of carbonation resistance in hydrated cement based materials, *J. Chem.* (2019).
- [156] W. Ashraf, Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities, *Constr. Build. Mater.* 120 (2016) 558–570.
- [157] B. Šavija, M. Luković, Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities, *Constr. Build. Mater.* 117 (2016) 285–301.
- [158] M. Stefanoni, U. Angst, B. Elsener, Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete – A critical review, *Cem. Concr. Res.* 103 (2018) 35–48.
- [159] M. Rivetti, J. Andrade Neto, N. Amorim Júnior, D. Ribeiro, Corrosion inhibitors for reinforced concrete, en: M. Aliofkhazraei, *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, IntechOpen, 2018: pp. 35–58.
- [160] B. Wu, G. Ye, Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation, *Constr. Build. Mater.* 145 (2017) 52–61.
- [161] F. Pacheco Torgal, S. Miraldo, J.A. Labrincha, J. De Brito, An overview on concrete carbonation in the context of eco-efficient construction: Evaluation, use of SCMs and/or RAC, *Constr. Build. Mater.* 36 (2012) 141–150.
- [162] P. Kumar Mehta, J.M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, properties and materials*, 3<sup>a</sup> Ed., McGraw-Hill, 2006.
- [163] F.P. Glasser, J. Marchand, E. Samson, Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 226–246.
- [164] M. Whittaker, L. Black, Current knowledge of external sulfate attack, *Adv. Cem. Res.* 27 (2015) 532–545.
- [165] A. Neville, The confused world of sulfate attack on concrete, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1275–1296.
- [166] M.M. Rahman, M.T. Bassuoni, Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 652–662.
- [167] N.M. Al-Akhras, Durability of metakaolin concrete to sulfate attack, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1727–1734.
- [168] George W. Scherer, Crystallization in pores, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1347–1358.
- [169] R.J. Flatt, G.W. Scherer, Thermodynamics of crystallization stresses in DEF, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 325–336.
- [170] W. Kunther, B. Lothenbach, Improved volume stability of mortar bars exposed to magnesium sulfate in the presence of bicarbonate ions, *Cem. Concr. Res.* 109 (2018) 217–229.



- [171] A. Mardani-Aghabaglou, G. İnan Sezer, K. Ramyar, Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point, *Constr. Build. Mater.* 70 (2014) 17–25.
- [172] M.M. Hossain, M.R. Karim, M. Hasan, M.K. Hossain, M.F.M. Zain, Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement: A review, *Constr. Build. Mater.* 116 (2016) 128–140.
- [173] E.F. Irassar, Sulphate attack and sulphate resistant cements, en: S. N. Ghosh, *Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing*, Thec Book International, 2002: pp. 595–629.
- [174] ASTM International, ASTM C618-17a, Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2017.
- [175] CEN-CENELEC, European Standard EN 196-1. Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength, Bruselas, Bélgica, 2005.
- [176] CEN-CENELEC, European Standard EN 196-3:2016. Methods of testing cement-Part 3: determination of setting times and soundness, Bruselas, Bélgica, 2016.
- [177] AENOR, UNE 83980:2014. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua, la densidad y la porosidad accesible al agua del hormigón, Madrid, España, 2014.
- [178] AENOR, UNE 83982:2008. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua por capilaridad del hormigón endurecido. Método Fagerlund, Madrid, España, 2008.
- [179] AENOR, UNE 83966:2008. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Acondicionamiento de probetas de hormigón para los ensayos de permeabilidad a gases y capilaridad., Madrid, España, 2008.
- [180] CEN-CENELEC, EN 12390-8:2009. Testing hardened concrete - Part 8: Depth of penetration of water under pressure, Bruselas, Bélgica, 2009.
- [181] AENOR, UNE 80112:2016. Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la retracción de secado y del hinchamiento en agua., Madrid, España, 2016.
- [182] AENOR, UNE 83988-2:2014. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner, Madrid, España, 2014.
- [183] CEN-CENELEC, EN 12390-6:2010. Testing hardened concrete - Part 6: Tensile splitting strength of test specimens, Bruselas, Bélgica, 2010.

- 
- [184] ASTM International, ASTM C1543-10a, Standard Test Method for Determining the Penetration of Chloride Ion into Concrete by Ponding, West Conshohocken, PA, Estados Unidos, 2010.
- [185] International Organization for Standardization, ISO 1920-11:2013 Testing of concrete - Part 11: Determination of the chloride resistance of concrete, unidirectional diffusion, Génova, Suiza, 2013.
- [186] CEN-CENELEC, European Standard EN 14629:2007. Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of chloride content in hardened concrete, Bruselas, Bélgica, 2007.
- [187] AENOR, UNE 83992-2 EX. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Ensayo de penetración de cloruros en el hormigón. Parte 2: Método integral acelerado., Madrid, España, 2012.
- [188] A. Koch, U. Steinegger, A rapid test for cements for their behaviour under sulphate attack, *Zem-Kalk-Gips*. 7 (1960) 317–324.
- [189] M. Frías, R. García, R. Vigil, S. Ferreira, Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 189–193.
- [190] W. Kunther, Z. Dai, J. Skibsted, Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement-metakaolin-limestone blends utilizing hydration kinetics from  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 86 (2016) 29–41.
- [191] K. Sideris, H. Justnes, M. Soutsos, T. Sui, Fly ash, en: N. de Belie, M Soutsos, E. Gruyaert, Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials. State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee, Elsevier, Springer International Publishing, 2018: pp. 55-98.
- [192] W. Matthes, A. Vollpracht, Y. Villagrán, S. Kamali-Bernard, D. Hooton, E. Gruyaert, M. Soutsos, N. De Belie, Ground granulated blast-furnace slag, en: N. de Belie, M Soutsos, E. Gruyaert, Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials. State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee, Elsevier, Springer International Publishing, 2018: pp. 1-53.
- [193] A. Tironi, C.C. Castellano, V.L. Bonavetti, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar, Kaolinitic calcined clays - Portland cement system: Hydration and properties, *Constr. Build. Mater.* 64 (2014) 215–221.
- [194] A. Chakchouk, L. Trifi, B. Samet, S. Bouaziz, Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 1365–1373.

- [195] E. Badogiannis, G. Kakali, G. Dimopoulou, E. Chaniotakis, S. Tsivilis, Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins, *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 197–203.
- [196] E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Keppert, Z. Keršner, P. Rovnaníková, M. Ondráček, M. Sedlmajer, R. Černý, High performance concrete with Czech metakaolin: Experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1404–1411.
- [197] C.B. Cheah, M. Ramli, The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview, *Resour. Conserv. Recycl.* 55 (2011) 669–685.
- [198] S. Gupta, H.W. Kua, Effect of water entrainment by pre-soaked biochar particles on strength and permeability of cement mortar, *Constr. Build. Mater.* 159 (2018) 107–125.
- [199] R.M. Ferreira, S. Jalali, NDT measurements for the prediction of 28-day compressive strength, *NDT and E Int.* 43 (2010) 55–61.
- [200] W.J. McCarter, T.M. Chrisp, G. Starrs, A. Adamson, P.A.M. Basheer, S. V Nanukuttan, S. Srinivasan, C. Green, Characterization of physico-chemical processes and hydration kinetics in concretes containing supplementary cementitious materials using electrical property measurements, *Cem. Concr. Res.* 50 (2013) 26–33.
- [201] J.M. Cruz, J. Payá, L.F. Lalinde, I.C. Fita, Evaluation of electric properties of cement mortars containing pozzolans | Evaluación de las propiedades eléctricas de morteros de cemento con puzolanas, *Mater. Constr.* 61 (2011) 7–26.
- [202] Y.A. Villagrán Zaccardi, N.M. Alderete, N. De Belie, Improved model for capillary absorption in cementitious materials: Progress over the fourth root of time, *Cem. Concr. Res.* 100 (2017) 153–165.
- [203] J. Pitroda, F.S. Umrigar, Evaluation of sorptivity and water absorption of concrete with partial replacement of cement by thermal industry waste (fly ash), *ISO Certif. Int. J. Eng. Innov. Technol.* 2 (2008) 245–249.
- [204] S. Olufemi, Sorptivity Of Cement Combination Concretes Containing Portland Cement, Fly Ash and Metakaolin, *Int. J. Eng. Res. Appl.* 2 (2012) 1953–1959.
- [205] Comisión Permanente del Hormigón, Instrucción de Hormigón Estructural EHE-08, Ministerio de Fomento. Centro de Publicaciones, Madrid, 2008.
- [206] G.A. Rao, Long-term drying shrinkage of mortar — influence of silica fume and size of fine aggregate, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 171–175.

- 
- [207] X. Hu, Z. Shi, C. Shi, Z. Wu, B. Tong, Z. Ou, G. de Schutter, Drying shrinkage and cracking resistance of concrete made with ternary cementitious components, *Constr. Build. Mater.* 149 (2017) 406–415.
- [208] P.A.M. Basheer, P.R.V. Gilleece, A.E. Long, W.J. Mc Carter, Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration, *Cem. Concr. Compos.* 24 (2002) 437–449.
- [209] V. Baroghel-Bouny, K. Kinomura, M. Thiery, S. Moscardelli, Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 832–847.
- [210] A. Asbridge, G. Chadborn, C. Page, Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1567–1572.
- [211] J. Torres, R.M. De Gutiérrez, F. Puertas, Effect of kaolin treatment temperature on mortar chloride permeability | Efecto de la temperatura de tratamiento de un caolín en la permeabilidad a cloruros en morteros, *Mater. Constr.* 57 (2007) 61–69.
- [212] K.A. Gruber, T. Ramlochan, A. Boddy, R.D. Hooton, M.D.A. Thomas, Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin, *Cem. Concr. Compos.* 23 (2001) 479–484.
- [213] N.N.-U. Amin, S. Alam, S. Gul, Effect of thermally activated clay on corrosion and chloride resistivity of cement mortar, *J. Clean. Prod.* 111 (2016) 155–160.
- [214] A.A. Ramezani pour, H. Bahrami Jovein, Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 470–479.
- [215] B. Lothenbach, P. Durdziński, K. De Weerd, Thermogravimetric analysis, en: K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, Boca Raton, 2016: pp. 177–211.
- [216] U. Birnin-Yauri, F. Glasser, Friedel's salt,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : its solid solutions and their role in chloride binding, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 1713–1723.
- [217] P. Azarsa, R. Gupta, Electrical resistivity of concrete for durability evaluation: A review, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2017 (2017).
- [218] C. Andrade, M. Castellote, R. d'Andrea, Measurement of ageing effect on chloride diffusion coefficients in cementitious matrices, *J. Nucl. Mater.* 412 (2011) 209–216.
- [219] C. Andrade, M. Castellote, R. D'Andrea, The use of resistivity for measuring aging of chloride diffusion coefficient, en: M.G. Alexander, A. Bertron (Eds.), *Proceedings pro063 : RILEM*

TC 211-PAE Final Conference on Concrete in Aggressive Aqueous Environments - Performance, Testing and Modeling, RILEM Publications SARL, Toulouse, 2009: pp. 564–571.

[220] K. Tuutti, Service life of structures with regard to corrosion of embedded steel, *Mat. Constr.* 1 (1979) 293–301.

[221] K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Institute, [CBI] no. 4-82, Stockholm, 1982.

[222] Instituto Nacional de Meteorología, Ogimet. <https://www.ogimet.com/gsynres.phtml> (acceso noviembre, 2019).

[223] O. Tróconis-Rincón, A. Romero-Carruyo, C. Andrade, P. Helene, I. Díaz, Manual for inspecting, evaluating and diagnosing corrosion in reinforced concrete structures, Maracaibo, 2000.

[224] M.A. Sanjuán, C. Del Olmo, Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating, *Build. Environ.* 36 (2001) 949–953.

[225] I.F. Sáez del Bosque, P. Van den Heede, N. De Belie, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina, Carbonation of concrete with construction and demolition waste based recycled aggregates and cement with recycled content, *Constr. Build. Mater.* 234 (2020).

[226] K.K. Sideris, A.E. Savva, J. Papayianni, Sulfate resistance and carbonation of plain and blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 47–56.

[227] R. Bucher, M. Cyr, G. Escadeillas, Carbonation of blended binders containing metakaolin, en: K. Scrivener, A. Favier, *Calcined Clays for Sustainable Concrete. Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Springer, 2015: pp. 27–33.

[228] M. Frías, S. Goñi, Accelerated carbonation effect on behaviour of ternary Portland cements, *Compos. Part B Eng.* 48 (2013) 122–128.

[229] M. Frías, O. Rodríguez, M.I. Sánchez De Rojas, Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review, *Constr. Build. Mater.* 74 (2015) 37–48.

[230] Z. Shi, S. Ferreira, B. Lothenbach, M.R. Geiker, W. Kunther, J. Kaufmann, D. Herfort, J. Skibsted, Sulfate resistance of calcined clay – Limestone – Portland cements, *Cem. Concr. Res.* 116 (2019) 238–251.

[231] M.I. Sánchez De Rojas, M. Frías, O. Rodríguez, J. Rivera, Durability of blended cement pastes containing ceramic waste as a pozzolanic addition, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 1543–1551.

[232] S. Ogawa, T. Nozaki, K. Yamada, H. Hirao, R.D. Hooton, Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 244–251.

- 
- [233] F.W. Locher, The problem of the sulfate resistance of slag cement, *Zement-Kalk-Gips* 9 (1966) 395–401.
- [234] H.T. Cao, L. Bucea, A. Ray, S. Yozghatlian, The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 19 (1997) 161–171.
- [235] T. Ikumi, S.H.P. Cavalaro, I. Segura, The role of porosity in external sulphate attack, *Cem. Concr. Compos.* 97 (2019) 1–12.
- [236] B. Lothenbach, B. Bary, P. Le Bescop, T. Schmidt, N. Leterrier, Sulfate ingress in Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1211–1225.
- [237] Paaul Cherrer Institut, Gibbs Energy Minimization Software for Geochemical Modeling. <http://gems.web.psi.ch>.
- [238] T. Wagner, D.A. Kulik, F.F. Hingerl, S. V. Dmytrievava, Gem-selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models, *Can. Mineral.* 50 (2012) 1173–1195.
- [239] D.A. Kulik, T. Wagner, S. V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F.F. Hingerl, K. V. Chudnenko, U.R. Berner, GEM-Selektor geochemical modeling package: Revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes, *Comput. Geosci.* 17 (2013) 1–24.
- [240] B. Lothenbach, D.A. Kulik, T. Matschei, M. Balonis, L. Baquerizo, B. Dilnesa, G.D. Miron, R.J. Myers, Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, *Cem. Concr. Res.* 115 (2019) 472–506.
- [241] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenschwander, K. Scrivener, Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1111–1121.
- [242] W. Kunther, B. Lothenbach, K. Scrivener, Influence of bicarbonate ions on the deterioration of mortar bars in sulfate solutions, *Cem. Concr. Res.* 44 (2013) 77–86.
- [243] W. Kunther, B. Lothenbach, J. Skibsted, Influence of the Ca/Si ratio of the C-S-H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure, *Cem. Concr. Res.* 69 (2015) 37–49.